I. Über mineralsaure Salze der Phthaleinreihe.

II. Über Umlagerungen von Phloroglucin- und Resorcinderivaten.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht von

Otto Langkopf

aus **Peine.**

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 17. Februar 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Meiner Frau.

Nachstehende Arbeit wurde im Oktober 1904 im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig begonnen und nach einer zweijährigen Unterbrechung, während welcher Zeit ich als Oberapotheker der kaiserlichen Schutztruppe in Südwestafrika weilte, im Januar 1909 beendet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Privatdozenten Dr. Heller,

unter dessen anregender und liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für das mir bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich dem Direktor des Instituts,

Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Beckmann,

zu bestem Danke verpflichtet.

Inhalt.

Seite

I. Mineralsaure Salze der Phthaleinreihe.

Einleitung 11
Gallein 15
Oxyhydrochinon 22
Experimenteller Teil 23
Salze des Galleins 23
Salze des Coeruleins 34
Salze des Oxyhydrochinonphthaleins 36
Phloroglucin-Phthalein 39
Brenzkatechin-Phthalein 43
Halochromie des Phenolphthalideins und Phenyloxanthranols 44
Zusammenfassung 47

II. Über Umlagerungen von Phloroglucin- und Resorcinderivaten.

Theoretischer Teil 51
I. Phloroglucin und Triketohexamethylen 51
II. Ketonderivate des Resorcins 54
Experimenteller Teil 57
Triacetyltriketohexamethylen 57
Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen 60
Oxim des Triacetyltriketohexamethylens 63
Hydrazone des Triacetyltriketohexamethylens 64
Oximierung des Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylens . . 66
Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen und Phenylhydrazin . 66
Umlagerung von Diacetylresorcin zu Resodiacetophenon . . 68
Diacetylresacetophenon 71
Dibenzoylresacetophenon 72
Zusammenfassung 73

I.

Über mineralsaure Salze der Phthaleinreihe.

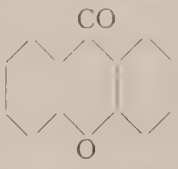
Einleitung.

Von älteren salzartigen Verbindungen in der Phthaleinreihe ist im wesentlichen nur ein Sulfat des Fluoresceins von A. v. Baeyer[1]) und ein Chlorhydrat des Orcinphthaleins von Emil Fischer[2]) dargestellt worden. Ferner erhielten Nietzki und Schroeder[3]) ein stark gelb gefärbtes salzsaures Salz des Fluoresceindiäthylesters und Hewitt und Tervet[4]) beschrieben verschiedene Salze des Fluorans und Fluoresceins. Neuerdings wurden von Green und King[5]) das salzsaure Salz des Hydrochinonphthaleins und von Hantzsch und Meyer[6]) farbige Doppelsalze des Phenolphthaleins mit Aluminiumchlorid und Zinnchlorid dargestellt. Diese Doppelsalze sind nach Straus[7]) und A. Werner[8]) den farbigen Salzen mit anorganischen Säuren analog konstituiert.

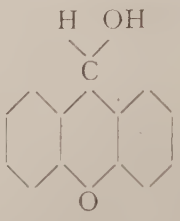
Eingehender ist die Salzbildung in der Xanthonreihe von A. Werner[9]) studiert worden. Kehrmann[10]) hatte schon vorher angenommen, daß in Verbindungen, welche die Gruppierung des Oxazinkernes enthalten, die Säurereste bei der Salzbildung an den Sauerstoff treten, wobei letzterer vierwertig fungiert. Werner sieht eine Stütze für die

[1]) Ann. d. Chem. **183,** 28.
[2]) Ann. d. Chem. **183,** 69.
[3]) Berl. Ber. **28,** 477.
[4]) Proc. chem. Soc. **18,** 86; J. of Chem. Soc. Lond. **81,** 663.
[5]) Berl. Ber. **39,** 2365.
[6]) Berl. Ber. **40,** 3479.
[7]) Berl. Ber. **39,** 3272.
[8]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.
[9]) Ann. **322,** 296.
[10]) Berl. Ber. **32,** 2610; **34,** 1623; **35,** 341; Ann. **322,** 1.

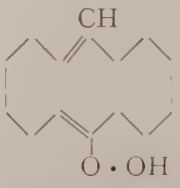
Kehrmannsche Auffassung in der Tatsache, daß auch bei fehlendem Stickstoff Salzbildung eintreten kann, und daß somit der Sauerstoff der Träger des Säurerestes sein muß. So läßt sich Xanthon



zu Xanthydrol

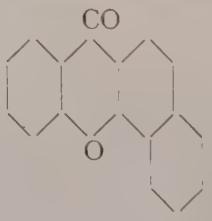


reduzieren, und dieses stellt eine Pseudoxanthoniumbase dar. Die Xanthoniumbase hat die Formel

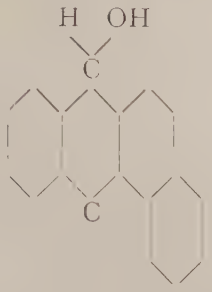


Sie löst sich in Mineralsäuren momentan mit intensiv gelber Farbe auf, indem sich Salze bilden. Diese lassen sich zwar nicht isolieren, weil sie sehr leicht löslich sind; sie können aber in Form schwer löslicher gelber Doppelsalze mit Eisenchlorid, Platinchlorid und Quecksilberchlorid aus der Lösung abgeschieden werden.

Beständiger noch als die Xanthoxoniumsalze sind die Pheno-α-naphthoxoniumsalze. Man geht vom Pheno-α-naphthoxanthon

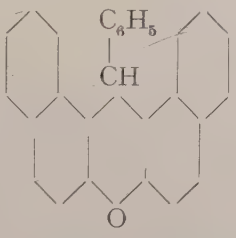


aus, reduziert dieses in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Kalilauge und fällt das entstehende Pheno-*α*-naphthoxanthydrol



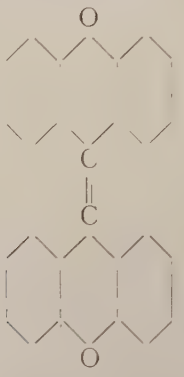
mit Wasser aus. Diese Verbindung löst sich leicht in Mineralsäuren mit braungelber Farbe auf. Aus diesen Lösungen, welche viel beständiger als diejenigen des Xanthydrols sind, läßt sich mit Eisenchlorid ebenfalls ein unlösliches Doppelsalz fällen.

Noch beständigere Carboxoniumsalze sind von Werner erhalten worden, wenn er das Mesowasserstoffatom in den genannten Verbindungen durch einen aromatischen Rest ersetzte. Als Ausgangsmaterial diente das Benzol-*β*-dinaphthyloxyd



Die Pseudobase enthielt ein Atom Sauerstoff mehr, und man kann die Salze so darstellen, daß man in Eisessig und etwas Mineralsäure löst und nun vorsichtig mit etwas Braunstein oxydiert. Aus dem Filtrate lassen sich dann Doppelsalze ausfällen, von denen namentlich das Eisenchloriddoppelsalz charakteristisch ist. Aus ihm kann dann die Oxoniumbase, resp. das sich sofort daraus durch Umlagerung bildende Anhydrid der Pseudobase wieder abgeschieden werden.

Die beständigsten Salze hat Werner in den Dixanthoxoniumsalzen gefunden. Wird Xanthon nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung reduziert, so entsteht ein pinakonartiges Zwischenprodukt, dessen Salze isolierbar sind. Auch aus dem Endprodukte der Reduktion, dem Dixanthylen,



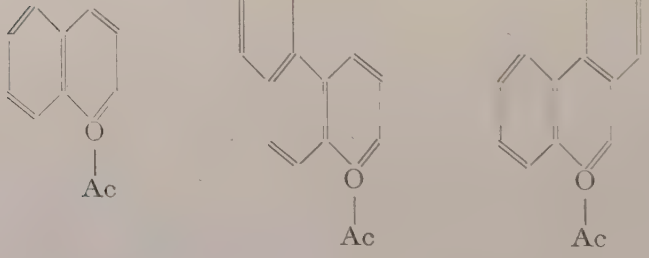
lassen sich dieselben Salze durch Oxydation mit nitrosen Gasen erhalten, wobei in der Hauptsache Dixanthoxoniumnitrat entsteht:

$$\begin{matrix} C_{13}H_8O \\ \| \\ C_{13}H_8O \end{matrix} + 2\,N_2O_4 = \begin{matrix} C_{13}H_8O \cdot NO_3 \\ | \\ C_{13}H_8O \cdot NO_3 \end{matrix} + 2\,NO.$$

Aus beiden Salzen fällt Eisenchlorid die nämliche, schöne kristallisierende Doppelverbindung.

Decker und v. Fellenberg[1]) konnten Salze des

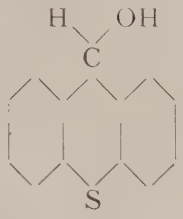
Phenopyryliums, Naphthopyryliums und Diphenopyryliums



[1]) Ann. **364**, 1.

darstellen, die den Salzen des Chinolins, Naphthochinolins und Phenanthridins isolog sind, was von ihnen als strenger Beweis für die Existenz des basischen vierwertigen Sauerstoffs angesehen wird.

In ganz analoger Weise, wie bei den Carboxoniumsalzen der Sauerstoff, ist auch der Schwefel zur Bildung von Carbothioniumsalzen befähigt. So verhält sich nach Werner[1]) das Thioxanthydrol



wie eine Pseudobase.

Es scheint demnach, daß ebenfalls bei allen von mir gefundenen und beschriebenen Fällen die Salzbildung aus der Vierwertigkeit des Sauerstoffs herzuleiten ist und eine dementsprechende Formulierung Platz zu greifen hat. Zu erwähnen ist noch die der Wernerschen Theorie der anorganischen Verbindungen entsprechende Schreibweise mit Annahme von Nebenvalenzen, deren Träger ebenfalls der Sauerstoff des Fluoranringes ist.

Gallein.

Obgleich Gallein das zuerst dargestellte Phthalein war, ist dessen Formel und Konstitution bis in die neueste Zeit viel umstritten worden. Das Gallein wurde 1871 von v. Baeyer[2]) durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und Pyrogallol auf 190—200° erhalten. Den chemischen Vorgang gibt folgende Formel wieder:

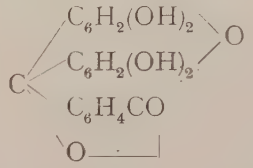
$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_3(OH)_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2\,H_2O.$$

---

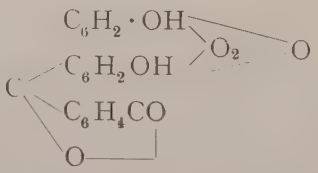
[1]) Berl. Ber. **34,** 3300.

[2]) Berl. Ber. **4,** 457.

Die so erhaltene Verbindung war in konzentrierter Pyrogallollösung löslich und schied sich aus dieser Lösung als Hydrat $C_{20}H_{14}O_8$ ab, welches nach dem Trocknen bei 180° wieder der Formel $C_{20}H_{12}O_7$ entspricht. Nachdem in den folgenden Jahren die Untersuchung des Fluoresceins durch Emil Fischer[1]) und des Phenolphthaleins durch v. Baeyer[2]) die Konstitution der Phthaleine aufgeklärt hatte, beschäftigte sich Buchka[3]) im Jahre 1881 eingehender mit dem Gallein. Nach seiner Ansicht sollte das Gallein nach Analogie der Konstitution des Phenolphthaleins und des Fluoresceins der Formel



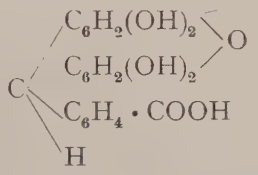
entsprechen. In Übereinstimmung hiermit gibt das Gallein eine Tetraacetyl- und eine Tetrabenzoylverbindung. Indessen konnte Buchka das Verhalten des Galleins gegen Reduktionsmittel mit obiger Formel nicht in Einklang bringen und er nahm deshalb eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel für die Verbindung an. Die Ergebnisse der Elementaranalyse von v. Baeyer passen ebenfalls auf diese Formel $C_{20}H_{10}O_7$. Buchka gab daher dem Gallein die folgende Konstitutionsformel:



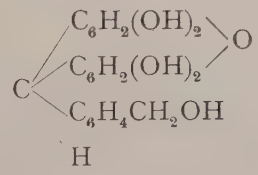
Bei der Reduktion wird durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen die Chinongruppe des Galleins

[1]) Ann. **183,** 1.
[2]) Ann. **202,** 36.
[3]) Ann. **209,** 249.

reduziert und dieses geht dabei in Hydrogallein $C_{20}H_{12}O_7$ über, welchem die oben für Gallein gegebene Formel entspricht. Dieses Hydrogallein gibt, da vier Hydroxylgruppen vorhanden sind, eine Tetraacetylverbindung, welche mit der aus Gallein erhaltenen identisch ist. Beim Gallein $C_{20}H_{10}O_7$ sollte man beim Vorhandensein einer Chinongruppe zunächst nur die Bildung eines Diacetyläthers erwarten; der Bildung eines Tetraacetyläthers müßte die Sprengung der Chinongruppe vorhergehen, was auch nach den Untersuchungen von Saurow[1]) und Graebe[2]) durch ein Säureanhydrid oder Säurechlorid, wenn auch schwierig, gelingt. Durch weitere Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen geht das Hydrogallein $C_{20}H_{12}O_7$ in eine Verbindung $C_{20}H_{14}O_7$ über von der Konstitution



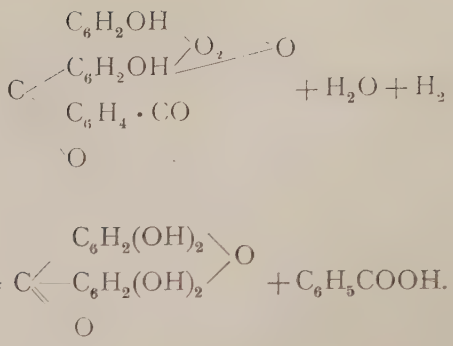
Diese Verbindung $C_{20}H_{14}O_7$ nennt Buchka Gallin, mit welchem Namen v. Baeyer ursprünglich das letzte Reduktionsprodukt des Galleins bezeichnete. Letzteres nennt Buchka Gallol, $C_{20}H_{16}O_6$ und gibt ihm die Konstitutionsformel



Bei der Kalischmelze des Galleins erhielt Buchka neben Benzoesäure das Anhydrid eines Pyrogallolketons:

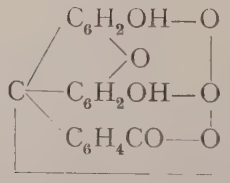
---

[1]) Ann. **209,** 93.
[2]) Ann. **146,** 13.

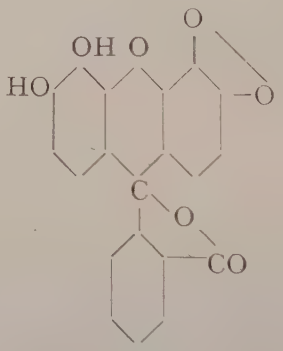


Bei diesem Prozesse werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen.

Die Angaben Buchkas über die Zusammensetzung und die Konstitution des Galleins waren gegen Ende des vorigen Jahrhunderts fast in alle Lehrbücher der organischen Chemie übergegangen, wenn auch die Formeln, entsprechend den neueren Auffassungen über die Chinon- oder Laktonnatur der Farbstoffe, verschieden dargestellt wurden. So geben Schultz und Julius in der tabellarischen Übersicht der organischen Farbstoffe dem Gallein folgende Konstitutionsformeln:

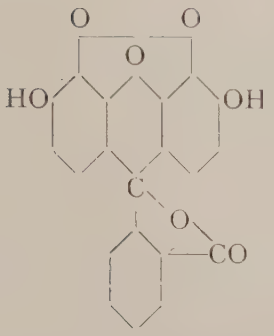


1891.

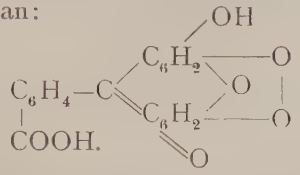


1897.

Nietzki hat in seiner Chemie der organischen Farbstoffe (1897) die Formel



und Krafft gibt in seiner organischen Chemie 1897 die folgende Formel an:



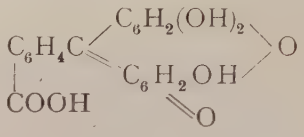
Angesichts dieser Sachlage unternahmen Orndorff und Brewer[1]) im Jahre 1901 eine neue Untersuchung des Galleins, welche sich mit der Aufklärung der Konstitution desselben und im Zusammenhange damit mit der Nachprüfung der Angaben Buchkas befaßte. Buchkas Auffassung über die Konstitution des Galleins gründete sich, wie erwähnt, auf die Existenz des Hydrogalleins und auf die Identität der Tetraacetyläther des Galleins und des Hydrogalleins. Waren beide Verbindungen verschieden, so war den Anschauungen Buchkas die Basis genommen.

Orndorff und Brewer kommen aus der Analyse verschiedener Derivate zu der Annahme, daß das Gallein der Formel $C_{20}H_{12}O_7$ von v. Baeyer entspricht. Es gibt nur ein Reduktionsprodukt des Galleins, das Gallin $C_{20}H_{14}O_7$; Hydrogallein und Gallol von Buchka existieren nicht. Gallein und Gallin geben farblose Tetraacetylverbindungen, die voneinander verschieden sind; das angebliche Tetraacetylhydrogallein ist mit Tetraacetylgallin identisch.

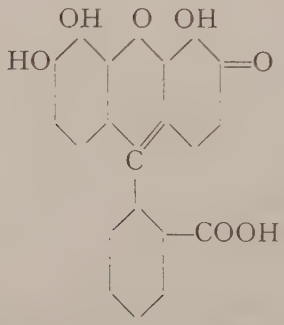
Wichtige Aufschlüsse über die Konstitution des Galleins wurden ebenfalls gewonnen. Nach Orndorff und Brewer

[1]) Am. Chem. Journ. **26,** 97.

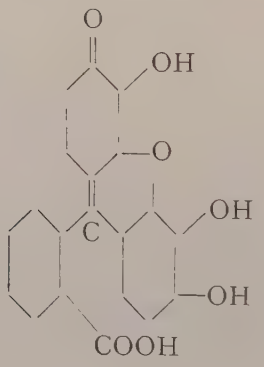
ist das Gallein eine tautomere Substanz, und zwar entsprechen die gefärbten Verbindungen der Chinonformel, während die farblosen nach der Laktonformel konstituiert sind. Das Gallein enthält eine Karboxylgruppe, denn es zersetzt Karbonate und bildet gefärbte Salze; außerdem entsteht durch Esterifizieren mit Alkohol und Säure ein Monoalkylester. Ferner enthält es drei Phenolhydroxylgruppen, weil es mit Phenylisocyanat ein gefärbtes Triphenylkarbamat gibt. Die Lösungen des Galleins selbst sind tief rot gefärbt. Den Farbstoffcharakter des Galleins bringt folgende Konstitutionsformel zum Ausdruck



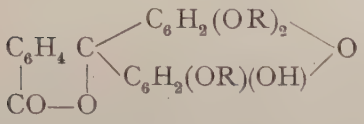
oder



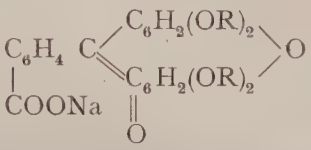
welche übersichtlicher in folgender Weise zu schreiben ist:



Weiter wurden von Orndorff und Brewer Trimethyl- und Triäthylgallein dargestellt, welche beide farblos sind, aber von Sodalösung mit roter Farbe aufgenommen werden. Die farblosen Verbindungen entsprechen der Laktonformel des Galleins, während ihre gefärbten Alkalisalze der Chinonformel entsprechen:

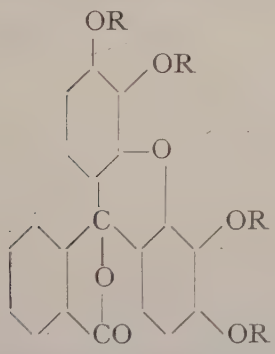


Trialkylester, farblos.

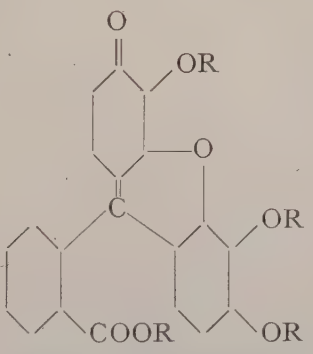


Natriumsalz des Trialkylesters, gefärbt.

Die farblosen Trialkylester können leicht acetyliert und auch leicht in Tetraalkylester übergeführt werden, welche Verbindungen ebenfalls farblos sind. Sie sind in kalter Sodalösung unlöslich, da das letzte Wasserstoffatom des Hydroxyls ersetzt ist. Neben den farblosen wurden auch gefärbte Tetraalkylgalleine dargestellt, deren Verhalten die folgenden Formeln Rechnung tragen:



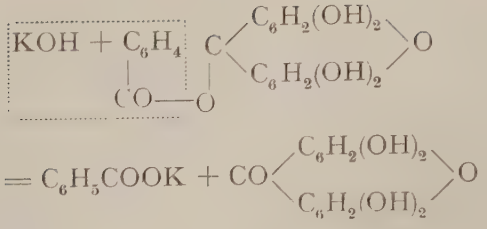
Farbloses Tetraalkylgallein.



Gefärbtes Tetraalkylgallein.

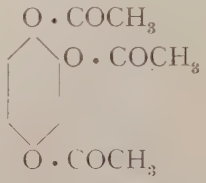
Diese Formeln bringen zum Ausdruck, daß beide Verbindungen in Alkali unlöslich sind, und daß die gefärbte Verbindung beim Verseifen mit Soda in das Alkalisalz des Trialkylgalleins übergeht, was auch der Fall ist.

Auch der Verlauf der Kalischmelze läßt sich mit obiger Formel des Galleins völlig zwanglos in Einklang bringen:



Oxyhydrochinonphthalein.

Nachdem von Thiele[1]) eine einfache Methode zur Darstellung des Oxyhydrochinontriacetats



gefunden war, aus welchem dann durch Verseifung mit alkoholischer Salzsäure Oxyhydrochinon erhalten wurde, ist dieser Körper leicht zugänglich geworden. Das Oxyhydrochinonphthalein wurde zuerst von Liebermann[2]) nach v. Baeyers Vorschrift, sowie auch durch kurzes Erhitzen von 10 Teilen Oxyhydrochinontriacetat mit 7 Teilen Phthalsäureanhydrid und 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 145° erhalten. Nach meinen Versuchen lieferte die letzte Methode eine sehr schlechte Ausbeute. Die Darstellung geschah am vorteilhaftesten nach den Angaben von W. Feuerstein und M. Duboit[3]) durch Zusammenschmelzen von 15 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 25 Teilen Oxyhydrochinon im Ölbade bei 190°, wodurch das Phthalein in befriedigender Ausbeute erhalten wurde.

[1]) Berl. Ber. **31,** 1247.
[2]) Berl. Ber. **34,** 2299.
[3]) Berl. Ber. **34,** 2037.

Experimenteller Teil.

Gallein.

Die Beobachtung, daß das Gallein leicht mit Mineralsäuren zu salzartigen Verbindungen zusammentritt, wurde zunächst dazu benutzt, ein reines Ausgangsmaterial herzustellen. Dementsprechend wurde ein Teil Gallein mit der zehnfachen Menge Alkohol von 96% und einem Teile konzentrierter wässriger Salzsäure schwach erwärmt, wobei sehr schnell eine fast vollständige Lösung erfolgte. Aus dem Filtrate wurde dann durch Zusatz von Wasser das Phthalein wieder ausgefällt, und es ließen sich durch Absaugen und Auswaschen ungefähr 80% an gereinigtem Material gewinnen.

Salzsaures Gallein-Alkoholat.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_5OH$.

Ein Teil Gallein wurde in der vierfachen Menge Alkohol oder auch in Aceton, die das gereinigte Produkt ohne Rückstand aufnehmen, gelöst und nun zwei Teile alkoholische Salzsäure zugesetzt. Nach einiger Zeit beginnt in der Kälte die Kristallisation des Salzes. Dieselbe ist nach zwölf Stunden beendet. Das abgeschiedene und ausgewaschene Salz wurde dann unter Kühlung in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, worin es sich unter Entweichen von Salzsäuredämpfen mit prachtvoll hellroter Farbe löste. Die durch Glaswolle filtrierte Lösung wurde hierauf in kaltes Wasser eingegossen und auf diese Weise wurde ein absolut reines Gallein gewonnen. Das Präparat ist von den bisher beschriebenen und von den Handelspräparaten

dadurch unterschieden, daß es sich in Alkohol und Aceton nur sehr schwach gefärbt auflöst; es diente für die weiteren Versuche.

Das salzsaure Gallein-Alkoholat wurde dann in der vorher beschriebenen Weise nochmals dargestellt und so in samtbraunen Nädelchen erhalten. Die Verbindung löst sich beim Erwärmen in Alkohol, etwas leichter noch in Methylalkohol und kann durch Versetzen der Lösungen mit Äther wiedergewonnen werden in abgeschrägten roten Säulen.

Als Reinigungsmethode, namentlich für größere Mengen, ist diese Operation natürlich nicht zu empfehlen, da die Gefahr der Veresterung bei längerem Erwärmen vorliegt. Auch in Aceton löst sich die Verbindung in der Wärme, wird aber von anderen Lösungsmitteln kaum aufgenommen. Einen Schmelzpunkt besitzt sie nicht, ebensowenig wie alle übrigen beschriebenen Salze. Es tritt vielmehr bei sehr hohem Erhitzen allmähliche Zersetzung ein.

Analyse:

Die Chlorbestimmung wurde außer nach Carius, zweitens in der Weise erledigt, daß die Substanz in Äthylalkohol gelöst und in heißes Wasser eingegossen wurde. Das Filtrat wurde mit $^{n}/_{10}$ Alkali titriert, wobei die geringen Mengen in Lösung gegangenen Galleins als Indikator dienten. Drittens wurde die Substanz in Sodalösung gelöst, mit etwas Kaliumnitrat versetzt, und die Lösung eingedampft und verascht.

Nach Carius wurden aus 0,2350 g Salz 0,0739 g Chlorsilber erhalten, entsprechend 7,77 % Chlor.

0,2478 g salzsaures Gallein, nach der zweiten Methode behandelt, verbrauchten zur Neutralisation 5,3 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge, entsprechend 7,6 % Chlor.

0,2657 g salzsaures Gallein gaben nach der dritten Methode 0,0832 g Chlorsilber, entsprechend 7,74 % Chlor.

0,2115 g salzsaures Gallein gaben bei der Verbrennung 0,4580 g Kohlensäure und 0,0843 g Wasser.

		C %	H %	Cl %
Berechnet für	$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl$	59,92	3,24	8,84
„ „	$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_5OH$	59,14	4,25	7,93
Gefunden „	$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_5OH$	58,93	4,42	7,77
				7,60
				7,74.

Salzsaures Gallein-Acetonat.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O.$

Zur Darstellung löst man ein Teil Gallein in der zehnfachen Menge Aceton und gibt zum Filtrat einen Teil konzentrierte wässrige Salzsäure. Es erfolgt allmählich Kristallisation in blauschwarzen, glänzenden, rhombischen Nadeln. In den Lösungsverhältnissen entspricht das Acetonat dem Alkoholat, ist aber in Aceton schwer löslich. Beim Zusammenbringen mit Wasser spalten die Salze sofort die Mineralsäure ab.

Analyse:

0,2005 g salzsaures Gallein-Acetonat gaben nach Carius 0,0653 g Chlorsilber, entsprechend einem Gehalt von 8,06 % Chlor.

0,1882 g salzsaures Salz verbrauchten nach Methode II 4,3 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge zur Neutralisation. Hieraus berechnet sich der Chlorgehalt zu 8,11 %.

Aus 0,2450 g salzsaurem Salz wurden nach Methode III 0,0792 g Chlorsilber erhalten, entsprechend 7,99 % Chlor.

0,1631 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3597 g Kohlensäure und 0,0598 g Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$:	Gefunden:
C 60,21 %	60,14 %
H 4,14 %	4,07 %
Cl 7,72 %	8,05 % im Mittel.

Der Nachweis des Acetons wurde außer durch die Elementaranalyse auch noch dadurch erbracht, daß 5,0 g

des Salzes mit Wasserdampf destilliert wurden. Nachdem 1 ccm übergegangen war, wurde dem Destillate essigsaures Phenylhydrazin zugesetzt, worauf sofort eine ölige Abscheidung des Hydrazons eintrat.

Bromwasserstoffsaures Gallein-Acetonat

$$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HBr \cdot C_3H_6O$$

wurde in derselben Weise aus einem Teil Gallein, gelöst in zehn Teilen Aceton und einem Teile konzentrierter wässriger Bromwasserstoffsäure, hergestellt und ist in seinem Verhalten völlig analog.

Analyse:

0,1958 g gaben nach Carius 0,0756 g Bromsilber, entsprechend 16,42 % Brom.

0,3179 g gaben nach Zerstörung mit Soda und Salpeter 0,1232 g Bromsilber, entsprechend 16,49 % Brom.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HBr \cdot C_3H_6O$:	Gefunden:
Br 15,9 %.	16,45 % im Mittel.

Der gefundene Mehrgehalt an Brom rührt daher, daß die angewendete Bromwasserstoffsäure nicht vollständig farblos war, sondern etwas freies Brom enthielt, welches auf Gallein substituierend einwirkt.

Salzsaures Gallein-Methylalkoholat

$$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot CH_3OH$$

kristallisiert leicht aus einer Lösung von einem Teil Gallein in der vierfachen Menge Methylalkohol auf Zusatz von einem Teil konzentrierter wässriger Salzsäure. Das Salz ist in kaltem Methylalkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Äther nach mehrstündigem Stehen in büschelförmig vereinigten Nadeln aus.

Analyse:

0,1347 g verbrauchten 3 ccm $^{n}/_{10}$-Kalilauge zur Neutralisation, entsprechend 7,9 % Chlor.

0,3702 g gaben nach dem Zerstören mit Soda und Salpeter 0,1182 g Chlorsilber, entsprechend 7,89 % Chlor.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot CH_3OH$:	Gefunden:
Cl 8,2 %.	7,9 %, 7,89 %.

Schwefelsaures Gallein.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$.

Zur Darstellung wurde ein Teil Gallein in der zehnfachen Menge Aceton gelöst und mit zwei Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen ist die Kristallisation des Salzes, welche in harten Krusten erfolgt, beendet. Die Verbindung enthält kein Kristallaceton und entspricht der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$.

Das Sulfat ist nur in Aceton und Alkohol leicht löslich; beim Schütteln mit Wasser tritt Dissoziation ein.

Analyse:

0,0896 g gaben nach der Zerstörung mit rauchender Salpetersäure 0,0460 g Baryumsulfat, entsprechend 21,68 % Schwefelsäure.

0,1476 g gaben nach dem Zerstören mit Soda und Salpeter 0,0787 g Baryumsulfat, entsprechend 21,28 % Schwefelsäure.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 21,21 %.	21,68 %, 21,28 %.

Versuche zur Darstellung anderer Salze und Doppelsalze des Galleins verliefen resultatlos.

Salzsaurer Gallein-Äthylester.

$C_{19}H_8O_2(OH)_3COO \cdot C_2H_5 \cdot HCl$.

Zur Darstellung von Gallein-Äthylester verfährt man, abweichend von der Vorschrift von Orndorff und Brewer[1]), am besten so, daß ein Teil Gallein mit sechs Teilen absolutem Alkohol und zwei Teilen gesättigter alkoholischer Salzsäure ungefähr sechs Stunden rückfließend unter Abschluß durch Chlorkalziumrohr erhitzt werden. Man gießt dann in Wasser und behandelt das abfiltrierte Produkt mit ziemlich konzentrierter Sodalösung. Dabei wird das unveränderte Gallein gelöst, während der Gallein-Äthylester in ein schwer lösliches Natriumsalz verwandelt wird, welches sich mit Wasser leicht auswaschen läßt. Der durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Gallein-Äthylester löst sich nach dem Trocknen leicht und vollständig in Essigester im Gegensatz zum Gallein, welches davon nicht aufgenommen wird. Wie schon die erwähnten Autoren angaben, kristallisiert die Substanz nicht in deutlichen Formen.

Analyse:

0,1424 g Substanz gaben 0,3496 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_8O_2(OH)_3 \cdot COOC_2H_5$:	Gefunden:
C 67,35 %	66,91 %
H 4,08 %.	4,27 %.

Der Gallein-Äthylester ist in Alkohol schwerer löslich als Gallein; man braucht indessen zur Salzbildung nicht vollständig zu lösen, da zugefügte alkoholische Salzsäure alsbald völlige Lösung bewirkt, worauf dann aus dem Filtrate das Salz in feinen braunroten Nadeln auskristallisiert. Während die Löslichkeit des Salzes in Alkohol ähnlich der des salzsauren Gallein-Alkoholates ist, löst es sich in Aceton nur spurenweise.

[1]) Am. Chem. Journ. **26**, 131.

Analyse:

0,1486 g gaben nach der Zerstörung mit Soda und Salpeter 0,0484 g Chlorsilber, entsprechend 8,05 % Chlor.

0,1124 g gaben in gleicher Weise 0,0364 g Chlorsilber, entsprechend 8,01 % Chlor.

Berechnet für $C_{19}H_8O_2(OH)_3COOC_2H_5 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl 8,28 %.	8,03 % im Mittel.

Der salzsaure Gallein-Äthylester kristallisiert demnach ohne Kristallalkohol.

Schwefelsaurer Gallein-Äthylester.

$C_{19}H_8O_2(OH)_3COOC_2H_5 \cdot H_2SO_4$.

Der schwefelsaure Gallein-Äthylester wurde mit alkoholischer Schwefelsäure erhalten und kristallisiert ebenfalls leicht in rotbraunen, im auffallenden Lichte metallisch glänzenden Nadeln, die auch in Aceton fast unlöslich sind.

Analyse:

0,1951 g gaben nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,0942 g Baryumsulfat, entsprechend 20,31 % Schwefelsäure.

0,1255 g gaben nach der Zerstörung mit Soda und Salpeter 0,0604 g Baryumsulfat, entsprechend 20,24 % Schwefelsäure.

Berechnet für $C_{19}H_8O_2(OH)_3COOC_2H_5 \cdot H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 20,00 %.	20,27 % im Mittel.

Aus der Lösung des Gallein-Äthylesters in Aceton scheidet sich das salzsaure und das schwefelsaure Salz auf Zusatz der Säuren fast momentan in kristallinischen Nadeln ab von gleichen Formen und Eigenschaften wie aus Alkohol, denn im Gegensatz zum Gallein findet keine Bindung des Lösungsmittels bei der Kristallisation statt.

Analyse der aus Aceton kristallisierten Salze:

a) Salzsaurer Gallein-Äthylester.

0,1177 g gaben 0,0390 g Chlorsilber, entsprechend 8,19% Chlor.

0,1120 g gaben 0,0366 g Chlorsilber, entsprechend 8,08% Chlor.

Berechnet für $C_{19}H_8O_2(OH)_3COOC_2H_5 \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl 8,28%	8,14% im Mittel.

b) Schwefelsaurer Gallein-Äthylester.

0,1046 g gaben nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,0498 g Baryumsulfat, entsprechend 20,02% Schwefelsäure.

0,2344 g gaben nach Zerstörung mit Soda und Salpeter 0,1118 g Baryumsulfat, entsprechend 20,05% Schwefelsäure.

Berechnet für $C_{19}H_8O_2(OH)_3COOC_2H_5 \cdot H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 20%.	20,03% im Mittel.

Galleinhydrat.

$C_{20}H_{12}O_7 + H_2O$.

Während die bisher analysierten Galleine sämtlich Präparate darstellen, die bei höherer Temperatur getrocknet waren und alsdann Zahlen lieferten, die auf die wasserfreie Verbindung stimmten, erhielt ich ein beständiges Hydrat, wenn die alkoholische Lösung irgend eines Galleinsalzes in siedendes Wasser eingegossen wurde. Die als rotbraunes kristallinisches Pulver abgeschiedene Substanz hat nach längerem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7 + H_2O$. Sie verliert das Wasser bei 180° vollständig und beginnt von 240° ab zu sintern.

Analyse:

I. 0,1014 g bei 100° getrocknete Substanz ergaben 0,2323 g CO_2 und 0,0358 g H_2O.

II. 0,1018 g lieferten 0,2339 g CO_2 und 0,0360 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C 62,83 %	62,48 %	62,66 %
H 3,66 %.	3,92 %	3,92 %.

0,2754 g Substanz verloren bei 130° 0,0121 g Wasser
bei 150° 0,0003 g „
bei 180° 0,0011 g „
zusammen 0,0135 g Wasser,

entsprechend 4,9 % Wasser.

Das Galleinhydrat enthält 4,71 % Wasser. Von Alkohol und Aceton wird es nur langsam aufgenommen.

Eine weitere Modifikation des Galleins schien dann in dem Produkte vorzuliegen, das man erhält, wenn man die alkoholischen Lösungen der Galleinsalze in kaltes Wasser gießt, oder auch, wenn man die reinen Gallein-Alkalisalze mit Mineralsäure versetzt. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als rotvioletter Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen im Vakuum blauviolett ist, also sich auch äußerlich von der obigen Galleinform unterscheidet.

Analyse:

0,2038 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4687 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
C 62,83 %	62,72 %
H 3,66 %.	3,98 %.

Durch Trocknen bei höherer Temperatur geht die Verbindung ebenfalls in wasserfreies Gallein über.

0,2108 g Substanz verloren bei 130° 0,0099 g Wasser
bei 150° 0,0003 g „
bei 180° — g „
zusammen 0,0102 g Wasser,

entsprechend 4,84 % Wasser.

Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen Aceton und Alkohol. Während sie sich in den übrigen Lösungsmitteln nur schwer löst, nehmen diese beiden Sol-

ventien, in geringer Menge zu diesem Gallein hinzugefügt, die Verbindung auf, aber mit violetter Farbe. Indessen haben weitere Versuche ergeben, daß hier eine und dieselbe Galleinform vorliegt, die nur im ersteren Falle gut kristallisiert ist und infolgedessen etwas andere Eigenschaften zeigt. Denn zerreibt man die erste Substanz sehr fein, so zeigt sich in den Lösungsverhältnissen und Farbenerscheinungen kein Unterschied mehr bei beiden Substanzen.

Eine andere Form des Galleins muß aber in den alkoholischen und acetonischen Lösungen vorliegen. Wie schon erwähnt, sind diese Lösungen schwach rot gefärbt, was auch mit den bisherigen Literaturangaben über die Farbe der Galleinlösungen übereinstimmt. Dagegen ist die primäre violette Lösungserscheinung bisher noch von keiner Seite beobachtet worden. Die Färbung ist nur sichtbar, wenn man das Galleinhydrat mit wenig Alkohol oder Aceton übergießt und schnell umschüttelt. Die so hergestellten Lösungen sind auch einige Zeit haltbar, schlagen aber beim Verdünnen oder Erwärmen in die rote Färbung um. Es scheint dies darauf hinzudeuten, daß eine Umlagerung der Verbindung stattgefunden hat. Es ließ sich dann auch in der Tat die umgelagerte Substanz isolieren, welche der Analyse zufolge dieselbe Zusammensetzung hat, wie der violette Körper. Zur Abscheidung ließ sich die Verbindung bringen, als das Galleinhydrat in Aceton gelöst und mit Chloroform bis zur Trübung versetzt wurde. Bei allmählichem weiteren Zusatz von Chloroform schied sich die Verbindung langsam als schwärzliches Kristallpulver ab.

Analyse:

0,1538 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3536 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
C 62,83 %	62,70 %
H 3,66 %.	3,77 %.

Diese sich rot lösende Form des Galleins geht wieder sehr leicht in die violette Form zurück, wenn man in überschüssigem Alkali oder in Soda löst und wieder mit Mineralsäure ausfällt. Säuert man dagegen mit organischen Säuren, wie Essigsäure an, so fällt die rote Form aus, die also auch den Alkalisalzen des Galleins zugrunde liegt.

Letztere existieren ebenfalls in zwei Formen. Neben den intensiv violett gefärbten Salzen, die man durch Zusatz von überschüssiger Soda oder Natronlauge zum Gallein erhält, gibt es ein rotes Salz, in welchem nur die Karboxylgruppe an der Salzbildung beteiligt ist. Letztere Verbindung erhält man am besten, wenn man alkoholische Lösungen von Gallein und Kaliumacetat im stöchiometrischen Verhältnisse heiß mit einander versetzt und den Niederschlag auswäscht.

Analyse:

0,1630 g gaben 0,0343 g Kaliumsulfat, entsprechend 9,45 % Kalium.

Berechnet für $C_{20}H_{11}O_7K$:	Gefunden:
K 9,73 %.	9,45 %.

Übrigens sind die Galleinlösungen in Alkohol oder Aceton, namentlich bei mäßiger Verdünnung, verhältnismäßig schwach gefärbt, so daß man wohl annehmen muß, daß in den Lösungen neben der Chinonform auch das Lakton vorhanden ist.

Eine dritte Form des Galleins ist dann das wasserfreie Gallein, welches bei der Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und Pyrogallol erhalten wird. Zur Gewinnung des reinen Produkts wurde eine nach v. Baeyer dargestellte Schmelze verschiedentlich mit Alkohol ausgekocht, bis der Überschuß der Materialien entfernt war, wobei das Gallein kristallinisch von fast schwarzer Farbe zurückbleibt. Dasselbe löst sich in dieser Form nur sehr schwer in Alkohol und Aceton, geht aber beim längeren Zusammenbringen damit allmählich in Lösung.

Analyse:

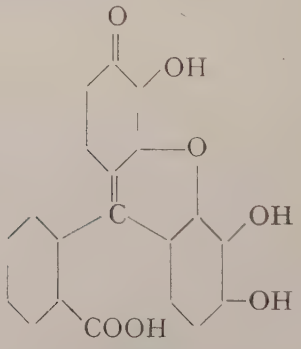
0,2118 g gaben 0,5136 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7$:	Gefunden:
C 65,93 %	66,13 %
H 3,29 %.	3,25 %.

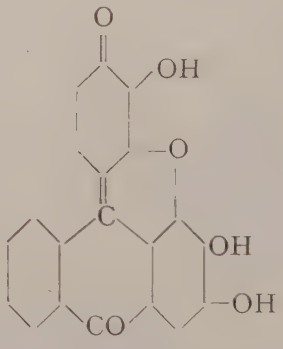
Dem ganzen Verhalten nach identisch hiermit ist das Präparat, welches man erhält, wenn das Hydrat bei 180° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird, wobei die Hauptmenge des Wassers bei 130° entweicht.

Coerulein.

Das Coerulein $C_{20}H_{10}O_6$ wurde von v. Baeyer[1]) durch Erhitzen von Gallein mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten als amorphes bläulich schwarzes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Äther fast unlöslich und schwer löslich in Essigsäure ist.



Gallein.



Coerulein.

Die vorstehenden Formeln bringen zum Ausdruck, daß das Coerulein unter Wasseraustritt aus dem Gallein entsteht, und daß die Karboxylgruppe an dieser Reaktion beteiligt ist.

Das für die Versuche notwendige Coerulein wurde aus Coerulein S in Teigform der Badischen Anilin- und Soda-

[1]) Berl. Ber. **4**, 556.

fabrik durch Lösen in Wasser und Erhitzen der filtrierten Flüssigkeit mit Salzsäure gewonnen. Da es unmöglich war, ein aus organischen Lösungsmitteln kristallisierendes Produkt zu erhalten, wurde obiges Präparat nach gründlichem Auswaschen und Trocknen verwendet.

Zur Darstellung der Salze wurde der Farbstoff in alkoholischer, sowie auch in eisessigsaurer Suspension mit etwas Salzsäure, bezw. Schwefelsäure versetzt und nach einmaligem Aufkochen heiß filtriert, worauf sich beim Erkalten die Salze in geringer Menge kristallinisch abschieden. Gießt man die Mutterlauge davon ab, so kann man durch wiederholtes Erhitzen und Filtrieren allmählich die Substanz fast vollständig in die Salze überführen. Dieselben stellen schwarze Pulver dar, die in allen Solventien sehr schwer löslich sind. Auch scheint die Säure sehr leicht abzudissoziieren, da stets ein Minus bei der Analyse erhalten wurde.

A. Analyse des salzsauren Coeruleins:

a) Aus alkoholischer Lösung kristallisiert.

I. 0,1084 g gaben nach dem Zerstören mit Soda und Salpeter 0,0315 g AgCl.

II. 0,1728 g gaben 0,0475 g AgCl.

b) Aus Eisessig kristallisiert.

III. 0,2396 g gaben 0,0680 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{10}O_6 \cdot HCl$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cl 9,28 %	7,2 %	6,8 %	7,02 %.

Der gefundenen Chlormenge würden 75,53 % normales Salz entsprechen.

B. Analyse des schwefelsauren Coeruleins:

a) Aus alkoholischer Lösung kristallisiert.

0,1324 g gaben nach Zerstörung mit rauchender Salpetersäure 0,0514 g $BaSO_4$.

b) Aus Eisessig kristallisiert.

0,3076 g gaben 0,1204 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{10}O_6 \cdot H_2SO_4$:	Gefunden:	
H_2SO_4 22,07 %.	16,44 %	16,38 %.

Die gefundene Menge Schwefelsäure würde 74,22 % normalem Salze entsprechen.

Oxyhydrochinonphthalein.

Bei den Versuchen, das Oxyhydrochinonphthalein darzustellen, wurde beobachtet, daß sich ab und zu ein Nebenprodukt bildet, welches von dem von Liebermann[1]) erwähnten unlöslichen Farbstoff verschieden ist und durch anderweitige Kondensation entstanden zu sein scheint, da dasselbe in alkoholischer Lösung durch Mineralsäuren unter Abscheidung von Phthalsäure gespalten wird. Beim Arbeiten nach der Vorschrift von Feuerstein und Dutoit[2]) bildet sich dieses Nebenprodukt nicht, und es wurde diese Darstellungsmethode innegehalten, welche das reine Phthalein lieferte.

Salzsaures Oxyhydrochinonphthaleinalkoholat.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_5OH$.

Ein Teil Oxyhydrochinonphthalein wurde in sechs Teilen Alkohol gelöst und mit einem Teil alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei sich innerhalb 24 Stunden das Salz in feinen Nadeln ausscheidet. Dasselbe wurde durch Lösen in Alkohol von 96 % unter Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure und Äther umkristallisiert. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, sowie in wasserhaltigem Aceton; in den übrigen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich.

Analyse:

I. 0,1090 g gaben nach der Zerstörung mit Soda und Salpeter 0,0354 g AgCl, entsprechend 8,03 % Cl.

---

[1]) Berl. Ber. **34,** II, 2299.
[2]) Berl. Ber. **34,** II, 2637.

II. 0,1159 g gaben 0,0377 g AgCl, entsprechend 8,06 % Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_5OH$:	Gefunden: I.	II.
Cl 7,95 %.	8,03 %	8,06 %.

Salzsaures Oxyhydrochinonphthaleinacetonat.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$

wird in derselben Weise in Acetonlösung erhalten und kristallisiert in Krusten, die aus feinen Nadeln bestehen. Die Lösungsverhältnisse sind die gleichen, wie beim Alkoholat.

Analyse:

I. 0,0367 g gaben nach der Behandlung mit Soda und Salpeter 0,0118 g AgCl, entsprechend 7,95 % Cl.

II. 0,1233 g gaben 0,0389 g AgCl, entsprechend 7,8 % Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_3H_6O$:	Gefunden: I.	II.
Cl 7,72 %.	7,95 %	7,8 %.

Salzsaures Oxyhydrochinonphthaleinmethylalkoholat.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot CH_3OH$.

Dieses Salz bildet sich beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Phthaleins und scheidet sich allmählich ab. Auch diese Verbindung löst sich in wasserhaltigem Aceton bedeutend leichter als in reinem Aceton.

Analyse:

0,2312 g gaben nach der Zersetzung mit Soda und Salpeter 0,0778 g AgCl, entsprechend 8,32 % Cl.

0,2538 g lieferten 0,0832 g AgCl, entsprechend 8,11 % Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot CH_3OH$:	Gefunden: I.	II.
Cl 8,20 %.	8,32 %	8,11 %.

Schwefelsaures Oxyhydrochinonphthalein.

$C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$.

Wird zur alkoholischen Lösung des Phthaleins etwas alkoholische Schwefelsäure hinzugefügt, so scheidet sich dieses Salz allmählich in kleinen Nadeln aus. Es bindet ebensowenig ein organisches Lösungsmittel, wie das schwefelsaure Gallein. Mit Wasser tritt Spaltung in die Komponenten ein, ebenso auch beim salzsauren Salz.

Analyse:

I. 0,0782 g gaben nach der Zerstörung mit Soda und Salpeter 0,0397 g $BaSo_4$, entsprechend 21,37 % H_2SO_4.

II. 0,1120 g gaben nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure 0,0566 g $BaSO_4$, entsprechend 21,25 % H_2SO_4.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$:	I.	II.
H_2SO_4 21,21 %	21,37 %	21,25 %.

Das Oxyhydrochinonphthalein ist von Thiele[1]) bei 105° wasserfrei erhalten worden. Feuerstein und Dutoit[2]) haben dagegen beobachtet, daß dasselbe sehr hygroskopisch ist und erst bei 130° völlig wasserfrei erhalten wird. In Übereinstimmung hiermit konnte konstatiert werden, daß das aus den alkoholischen Lösungen mit kaltem Wasser ausgefällte Produkt anscheinend ein Hydrat ist, daß dagegen durch heißes Wasser das wasserfreie Phthalein, vielleicht mit etwas wasserhaltigem gemischt, resultiert.

Analyse:

a) Kalt gefälltes Oxyhydrochinonphthalein.

0,2304 g Substanz, im Vakuum getrocknet, verlor bei

105° 0,0012 g Wasser
135° 0,0134 g „
180° — g „

zusammen 0,0146 g Wasser,

[1]) Berl. Ber. **34,** II, 2617.
[2]) Berl. Ber. **34,** II, 2637.

entsprechend 5,81 %. Der Verlust bei 105° entspricht 0,52 % Wasser. Betrachtet man dieses als hygroskopisches Wasser, so würden für chemisch gebundenes Wasser 5,29 % übrig bleiben.

Die Formel $C_{20}H_{12}O_7 \cdot H_2O$ verlangt 4,71 % Wasser.

b) Heiß gefälltes Oxyhydrochinonphthalein.

0,1375 g im Vakuum getrocknete Substanz verlor bei
105° 0,0017 g Wasser
135° — g „
zusammen 0,0017 g Wasser,
entsprechend 1,24 %.

Die beim Gallein beobachtete, auf den Übergang der Chinonformel in die Laktonformel hindeutende Farbenerscheinung beim Lösen der Substanz in Alkohol oder Aceton ließ sich beim Oxyhydrochinonphthalein nicht konstatieren. Es scheint vielmehr beim Lösen ein Gleichgewicht von Säure und Lakton einzutreten, wie sich aus der mäßig starken Färbung der Lösungen ergibt.

Phloroglucinphthalein.

Das Phthalein des symmetrischen Trioxybenzols wurde von Link[1]) im Jahre 1880 nach der v. Baeyerschen Methode durch Zusammenschmelzen von Phloroglucin und Phthalsäureanhydrid dargestellt. Genauer ist die Substanz von C. Liebermann und Th. Zerner[2]) untersucht worden. Das Phthalein wurde nach der von ihnen angegebenen Methode durch Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht und schied sich beim Erkalten als schwach gefärbte Verbindung ab.

Die Versuche, das Phloroglucinphthalein mit Säuren zu kombinieren, lieferten ein unerwartetes Resultat. Während die in Wasser unlöslichen Phthaleine des Pyrogallols und Oxyhydrochinons gut kristallisierende Salze lieferten, konnten

[1]) Berl. Ber. **13,** 1652.
[2]) Berl. Ber. **36,** 1070.

solche mit dem in Wasser löslichen Phloroglucinphthalein nicht erhalten werden. Die mit alkoholischer Salzsäure versetzten Lösungen desselben in Alkohol oder Aceton trockneten zu amorphen Massen ein, die nach langem Stehen im Exsikkator neben Ätzkali zwar noch Salzsäure enthielten, aber bedeutend weniger, als die Theorie erforderte.

Analyse:

I. 0,2079 g des aus alkoholischer Lösung erhaltenen Rückstandes gab 0,0539 g AgCl, entsprechend 6,41 % Cl.

II. 0,2992 g des aus Acetonlösung erhaltenen Rückstandes lieferte 0,0724 g AgCl, entsprechend 5,99 % Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl$ 8,84 % Cl
„ „ $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot C_2H_5OH$ 7,94 % Cl
„ „ $C_{20}H_{12}O_7 \cdot HCl \cdot (C_3H_6O$ 7,72 % Cl.
Gefunden: I. 6,41 % II. 5,99 %.

Da von den genannten Autoren kein kristallisiertes Derivat des Phloroglucinphthaleins erhalten werden konnte, wurde der Versuch gemacht, durch Verschmelzen von Phloroglucinderivaten mit Phthalsäureanhydrid zu substituierten Phloroglucinphthaleinen zu gelangen. So wurde versucht, den Phloroglucindiäthylester mit Phthalsäureanhydrid zu kombinieren, allein es ließ sich keine kristallinische Verbindung erhalten. Auch das benzoylierte Phloroglucin ließ sich nicht in der gewünschten Weise kondensieren. Bekanntlich ist von Hlasiwetz[1]) festgestellt worden, daß beim Benzoylieren in alkalischer Lösung stets die Tribenzoylverbindung entsteht, und es gelang auch nicht, in Pyridinlösung ein anderes Derivat zu erhalten, indem bei Anwendung von weniger als 3 Mol. Benzoylchlorid sich doch stets das Tribenzoylderivat bildet, wobei dann ein Teil des Phloroglucins unverändert bleibt.

Es wurde dann noch versucht, das symmetrische Trinitrobenzol mit Phthalsäureanhydrid, sowie mit Phthalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu kondensieren, allein ohne Erfolg. Ferner wurde, anschließend an die Arbeit

[1]) Ann. **119,** 201.

von Flesch[1]) Trinitrobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Es schied sich hierbei ein Zinndoppelsalz ab, welches abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen wurde. Beim Schütteln der wässrigen Lösung dieses Doppelsalzes mit Essigsäureanhydrid scheidet sich sofort Triacetyltriamidobenzol ab. Durch wiederholtes Umkristallisieren der Verbindung aus Wasser und verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt derselben auf 274° während bisher von Flesch 208° angegeben waren.

Analyse:

I. 0,2178 g gaben 0,4682 g CO_2 und 0,1156 g H_2O.
II. 0,0910 g gaben 13,2 ccm N bei 15° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_3(NH \cdot COCH_3)_3$:	Gefunden: I.	II.
C 57,84%	57,68%	—
H 6,02%	5,89%	—
N 16,86%.	—	16,7%.

Das Triacetyltriamidobenzol lieferte aber auch kein brauchbares Resultat. Beim Verschmelzen mit Phthalsäureanhydrid bei 200° wurde eine Verbindung erhalten, die sehr schwer löslich war, jedoch ein Anilid darstellte, denn nach Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde beim Eingießen in Wasser Phthalsäure zurückgebildet. Auch Phthalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid war ohne Einwirkung.

Es gelingt auch nicht, ein gebromtes Phloroglucinphthalein zu erhalten, wobei nitriertes Eosin als Ausgangsmaterial dienen sollte. Wie schon v. Baeyer angegeben hat, verliert das Eosin bei der Einwirkung von Salpetersäure Brom, indem die Nitrogruppen nicht in die noch freien Stellen eintreten, wodurch dann bei Überführung der Nitrogruppeu in Hydroxylgruppen ein Tetrabromphloroglucinphthalein entstehen würde, sondern es wird bei der Reaktion Brom verdrängt.

---

[1]) Monatshefte **18,** 761.

Aussichtsreicher schien die Kombination von Phthalsäureanhydrid mit Phloramin, resp. dessen Acetylverbindung zu sein, wobei ein Acetylamidofluorescein hätte erhalten werden müssen. Phloramin ist Amino-1-dioxy-3.5-benzol und es wurde zuerst von Hlasiwetz[1]) hergestellt. J. Pollak[2]) gab eine verbesserte Vorschrift an, nach welcher ein farbloses salzsaures Salz erhalten wurde. Die wässrige Lösung desselben wurde nach Zusatz von Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid geschüttelt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der braune Rückstand wurde zuerst mit Alkohol erschöpft. Nach dem Verjagen desselben wurde die Verbindung mehrmals aus Essigester umkristallisiert, wobei farblose, kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Fp. 220° erhalten wurden. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung, die beim Erwärmen in rot übergeht.

Analyse:

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurde 0,4316 g der Substanz mit 90% Schwefelsäure verseift und darauf der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat sättigte 25,6 ccm $^n/_{10}$ NaOH, entsprechend 25,49% $COCH_3$. Nach Übersättigen des Destillationsrückstandes mit Natronlauge wurde das gebildete Ammoniak abdestilliert; das Destillat sättigte 2,7 ccm $^n/_{10}$ HCl, entsprechend 8,75% N.

	Berechnet	Gefunden:
für $C_6H_3(OH)_2 \cdot NH \cdot COCH_3$:		
$COCH_3$	25,75%	25,49%
N	8,38%.	8,75%.

Zur Darstellung des Phthaleins wurden 0,5 g Acetylphloramin mit 0,25 g Phthalsäureanhydrid und 0,5 g Chlorzink 3 Stunden bei 150° im Schwefelsäurebade erhitzt, wobei eine rotgefärbte Schmelze erhalten wurde. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser wurde der braunrote Rückstand in Alkohol gelöst, allein aus der Lösung konnte kein kristallinisches Produkt erhalten werden.

[1]) Ann. **119,** 202.

[2]) Monatshefte **14,** 419.

Es waren demnach alle Versuche, zu einem substituierten Phloroglucinphthalein zu gelangen, erfolglos geblieben.

Brenzkatechinphthalein.

Das Brenzkatechinphthalein wurde 1889 von v. Baeyer[1]) dargestellt, konnte aber von ihm nicht kristallinisch erhalten werden. Erst Richard Meyer und H. Pfotenhauer[2]) erhielten dasselbe durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung in schwach gefärbten Blättchen. Da bei der Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf Brenzkatechin keine Anhydridbildung stattfindet, enthält das Brenzkatechinphthalein 1 Mol. Wasser mehr, als das Fluorescein und ist demnach ein Tetraoxyphthalophenon, $C_{20}H_{18}O_8$. Die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen dürfte wohl die leichte Löslichkeit in Wasser bedingen.

Das Phthalein löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll roter Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden. Die spektroskopische Untersuchung der Lösung in Schwefelsäure zeigte, daß eine Konzentration von $^n/_{1000}$ nur Licht von den Wellenlängen 660 bis 710 $\mu\mu$ durchließ. Bei Verdünnungen von $^n/_{5000}$ bis $^n/_{100000}$ hellte sich das dunkle Band immer mehr auf und es blieb nur noch ein schwacher Absorptionsstreifen für Licht von den Wellenlängen zwischen 485 und 530 $\mu\mu$ bestehen.

Wenn auch die rote Farbe der Lösung des Phthaleins in Schwefelsäure darauf schließen ließ, daß diese eine Folge von Salzbildung sei, so erwiesen sich weitere Versuche zur Darstellung von Salzen ebenso erfolglos, wie die Darstellung von Salzen des wasserlöslichen Phloroglucinphthaleins.

Eine alkoholische Lösung des Phthaleins, mit alkoholischer Salzsäure versetzt, färbt sich schwach violett. Beim Verdunsten im Vakuum neben Ätzkali hinterbleibt eine violette firnisartige Masse, welche noch Salzsäure enthält, aber bedeutend weniger als der Theorie entspricht.

---

[1]) Berl. Ber. **22,** 2196.

[2]) Berl. Ber. **40,** 1442.

Analyse:

Nach einem Monat gaben 0,2817 g Substanz 0,0356 g AgCl, entsprechend 3,12 % Cl.

Nach vier Monaten gaben 0,1924 g Substanz 0,0098 g AgCl, entsprechend 1,25 % Cl.

Die Formel $C_{20}H_{14}O_8 \cdot HCl$ erfordert 8,48 % Cl.

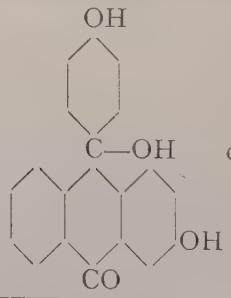
Halochromie des Phenolphthalideins und des Phenyloxanthranols.

Obwohl Phenolphthalein sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löst, ist es doch bisher nicht gelungen, mineralsaure Salze desselben darzustellen. Wie schon v. Baeyer[1]) angibt, wird durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung das Phenolphthalein unverändert ausgeschieden. Ein gleiches Verhalten zeigt der Dimethyläther des Phenolphthaleins. Nach neueren Untersuchungen von Hantzsch und Meyer[2]) addiert Phenolphthalein bei —30° 1 bis 2 Mol. Salzsäure unter Rotfärbung; ferner wurden von ihnen rotgefärbte Doppelverbindungen von Phenolphthalein mit Aluminiumchlorid und Zinnchlorid erhalten.

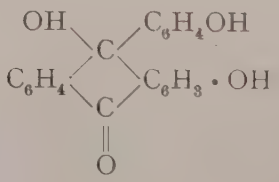
Wie Phenolphthalein lösen sich auch Phenolphthalidein und Phenyloxanthranol mit prachtvollroter Farbe in Schwefelsäure und fallen auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. Wegen der Rotfärbung mit Schwefelsäure wurden Versuche zur Darstellung von Salzen und Doppelsalzen unternommen.

Phenolphthalidein.

Das Phthalidein des Phenols ist Dioxyphenyloxanthranol



oder



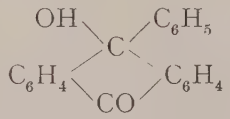
[1]) Ann. **202,** 72.

[2]) Berl. Ber. **40,** 3479.

und wurde nach der von v. Baeyer[1]) angegebenen Methode dargestellt. Es bildet farblose Bättchen, die bei 212° schmelzen. Salzbildung mit alkoholischer Salzsäure trat bei keinem der angewandten Lösungsmittel ein. Ebensowenig wurde die Lösung in Nitrobenzol weder durch Aluminiumchlorid, noch durch Zinnchlorid rot gefärbt.

Wie schon v. Baeyer[2]) angibt, zeigt die Lösung des Phthalideins in Schwefelsäure drei scharf abgegrenzte breite, tief schwarze Streifen in gleicher Entfernung von einander. Wie eine Messung ergab, absorbieren die Streifen bei Lösungen von $^n/_{40000}$ bis zu $^n/_{100000}$ Licht von der Wellenlänge 480—510, 530—540 und 580—590 $\mu\mu$. Bei stärkeren Konzentrationen von $^n/_{1000}$ bis $^n/_{30000}$ tritt ein schwarzes Band auf, das sich von 590 $\mu\mu$ bis in den violetten Teil des Spektrums erstreckt.

Phenyloxanthranol.



Das Phenyloxanthranol wurde ebenfalls nach den Angaben von v. Baeyer[3]) dargestellt. Es bildet farblose Kristalle vom Fp. 208°. Aus den verschiedensten Lösungsmitteln kristallisierte nach Zusatz von alkoholischer Salzsäure stets die unveränderte Substanz aus. In wasserfreiem flüssigen Chlorwasserstoff, der durch Abkühlung mittels flüssiger Luft erhalten wurde, löst sich das Phenyloxanthranol ohne Färbung auf und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels unverändert zurück.

Wird Phenyloxanthranol in Nitrobenzol gelöst und mit einer Lösung von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol versetzt, so färbt sich die Mischung rot. Beim Eingießen in Schwefelkohlenstoff entsteht ein roter Niederschlag, der schon während

[1]) Ann. **202,** 100.
[2]) Ann. **202,** 102.
[3]) Ann. **202,** 58.

des Absetzens heller wurde, trotzdem mit sorgfältigst getrockneten Lösungmitteln unter Luftabschluß gearbeitet wurde. Beim Trocknen im Vakuum wurde die Verbindung vollständig farblos. Es war nicht möglich, das Doppelsalz wegen seiner übergroßen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit unzersetzt zu erhalten. Ebenso verhielten sich die ursprünglich roten Niederschläge, die in gleicher Weise durch Zinnchlorid bewirkt wurden.

Die purpurrote Lösung des Phenyloxanthranols in Schwefelsäure zeigt ein wenig charakteristisches Spektrum. Bei Lösungen von $^{n}/_{1000}$ bis $^{n}/_{5000}$ wird nur Licht von den Wellenlängen 600 bis 700 $\mu\mu$ durchgelassen, während der ganze übrige Teil des Spektrums verdunkelt ist. Bei Konzentrationen von $^{n}/_{10000}$ bis zu $^{n}/_{100000}$ hellt sich das Spektrum immer mehr auf und es bleibt schließlich zwischen 470 und 490 $\mu\mu$ ein schwaches dunkles Band bestehen. Die rote Farbe der Lösung geht bei längerem Stehen in blau über, wahrscheinlich unter Bildung von Sulfosäuren. Eine blaue Lösung von $^{n}/_{1000}$ absorbiert alles Licht bis zu den Wellenlängen von 620 μ. Bei Verdünnungen von $^{n}/_{5000}$ bis $^{n}/_{20000}$ hellt sich das dunkle Band immer mehr auf und es wird schließlich nur noch Licht von den Wellenlängen 460 bis 490 $\mu\mu$ absorbiert.

Zusammenfassung.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen über mineralsaure Salze der Phthaleinreihe sollen Material für die Konstitution dieser Salze liefern. Die erhaltenen Resultate seien kurz zusammengestellt.

1. Die Lösungen von Gallein und Oxyhydrochinonphthalein in Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton geben auf Zusatz von Salzsäure Salze, welche auf 1 Mol. des Phthaleins und 1 Mol. Salzsäure noch 1 Mol. des Lösungsmittels chemisch gebunden enthalten. Ebenso verhält sich das bromwasserstoffsaure Gallein.

2. Die schwefelsauren Salze der genannten Phthaleine enthalten auf 1 Mol. Phthalein 1 Mol. Schwefelsäure und kristallisieren ohne Bindung des Lösungsmittels. Ein gleiches Verhalten zeigen die salzsauren und schwefelsauren Salze des Galleinäthylesters.

3. Beständige mineralsaure Salze des Phloroglucinphthaleins, Brenzkatechinphthaleins, Phenolphthalideins und Phenyloxanthranols konnten nicht erhalten werden.

4. Beim Coerulein ist die Neigung zur Salzbildung gering, da selbst bei Überschuß von Säure nur ungefähr 75 % des normalen Salzes gebildet werden.

5. Die Salze der Phthaleine werden durch Wasser in Phthalein und Säure gespalten.

6. Es gibt ein beständiges Galleinhydrat, welches in zwei isomeren Modifikationen erhalten wurde, die sich durch die Farbe ihrer alkoholischen oder acetonischen Lösungen, violett oder rot, unterscheiden. Ebenso gibt es Alkalisalze des Galleins von violetter und roter Farbe.

II.

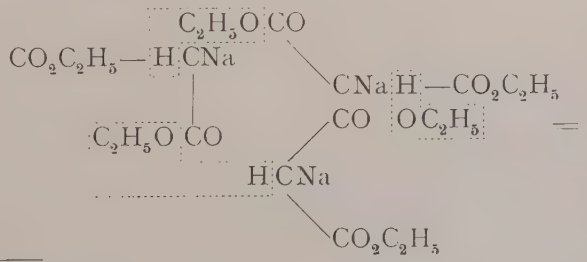
Über Umlagerungen von Phloroglucin- und Resorcinderivaten.

Theoretischer Teil.

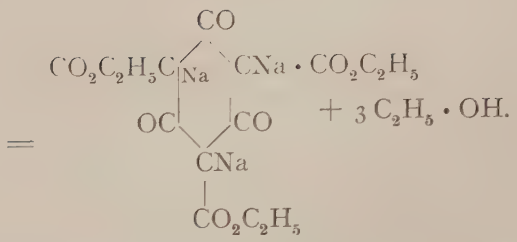
I. Phloroglucin und Triketohexamethylen.

Früher wurde Phloroglucin seinem chemischen Verhalten nach ausschließlich als Phenol betrachtet. Als solches liefert es ein Tribenzoat und ein Triacetat. Letztere Verbindung wurde 1861 von Hlasiwetz[1]) dargestellt, allein dieser Forscher konnte damals nicht entscheiden, wieviel Acetylgruppen in das Phloroglucin eingetreten waren, da die prozentische Zusammensetzung der Mono-, Di- und Triacetylverbindung mit der des Phloroglucins selbst übereinstimmt. Erst Herzig[2]) stellte durch Verseifen mit Schwefelsäure fest, daß eine Triacetylverbindung vorlag. Der Schmelzpunkt[3]) wurde von ihm bei 104—106° gefunden.

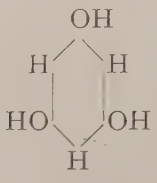
Im Jahre 1885 gelang es v. Baeyer[4]), das Phloroglucin aus Natriummalonsäureester zu erhalten, wobei sich drei Moleküle desselben unter Austritt von 3 Mol. Alkohol kondensieren zu der Natriumverbindung des Phloroglucintrikarbonsäureesters.



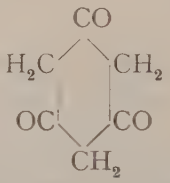
[1]) Ann. **119,** 201.
[2]) Monatshefte **19,** 377.
[3]) Monatshefte **6,** 888.
[4]) Berl. Ber. **18,** 3458.



Beim Ansäuern werden die Na-Atome durch H ersetzt; beim Schmelzen des freien Esters mit Kali tritt H an die Stelle der Karboxäthylgruppen und es entsteht Phloroglucin. Nach dieser Synthese ist das Phloroglucin als hydroaromatisches Triketon und zwar als Triketohexamethylen oder Cyclohexantrion, 1. 3. 5 aufzufassen:



Trioxybenzol.



Triketohexamethylen.

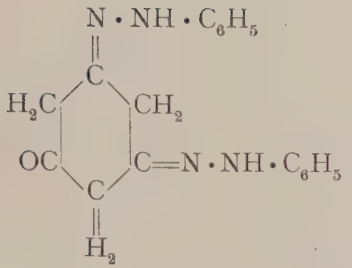
Demgemäß verbindet sich das Phloroglucin mit 3 Mol. Hydroxylamin zu einem Triketon.[1]) Durch Natriumamalgam wird es leicht zu Cyclohexantriol,[2]) Phloroglucit,

$$CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2$$
$$CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)$$

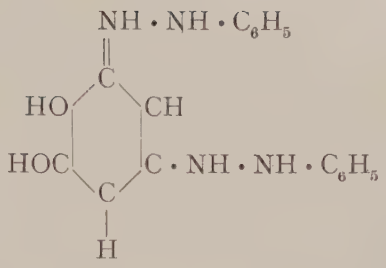
reduziert. Ferner gibt es mit 3 Mol. Phenylhydrazin eine salzartige Verbindung aus deren alkoholischer Lösung sich nach längerem Stehen farblose Kristalle abscheiden, die aus 1 Mol. Phloroglucin und 2 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden sind. Der so erhaltene Körper ist aber kein Hydrazon, sondern hat sich zu Phenyldishydrazobenzol[3]) umgelagert.

$$C_6H_3(OH)_3 + 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_{18}H_{18}N_4O + 2\,H_2O.$$

[1]) Berl. Ber. **19,** 160.
[2]) Berl. Ber. **27,** 357.
[3]) Berl. Ber. **22,** 2190.



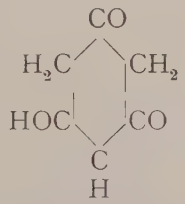
Disphenylhydrazon des Phloroglucins.



Phenoldishydrazobenzol.

Für den Ketoncharakter des Phloroglucins spricht auch die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe durch starkes wässriges Ammoniak in Amino-1-dioxy-3.5-benzol oder Phloramin umgewandelt wird, was für ein Phenol weniger wahrscheinlich ist. Ferner treten bei der Alkylierung mit Jodalkyl und Kali die Alkylgruppen nicht nur an den Sauerstoff, sondern auch an den Kohlenstoff, von welchem sie durch Jodwasserstoff nicht wieder abgespalten werden können.

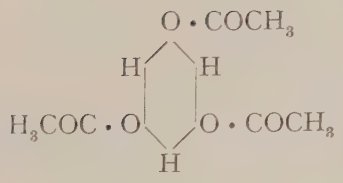
Zu erwähnen ist noch, daß Michael und Smith[1]) auf Grund ihrer Untersuchungen das freie Phloroglucin als Hydroxydiketohexahydrobenzol ansehen:

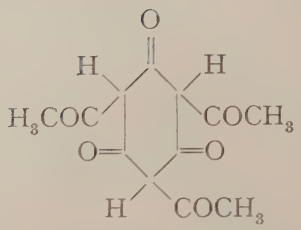


Das Phloroglucin reagiert demnach in zwei tautomeren Formen, wobei der eigentümliche Fall eintritt, daß ein Benzolderivat nur durch intramolekulare Verschiebung des Wasserstoffs in ein Derivat des Hexamethylens umgelagert wird. Es war bisher nicht bekannt, daß auch Derivate des Phloroglucins dieser Umlagerung fähig sind. Es ist mir nun gelungen, das Triacetylphloroglucin durch Einwirkung von Chlorzink in Triacetyltriketohexamethylen umzulagern.

---

[1]) Ann. **363,** 45.

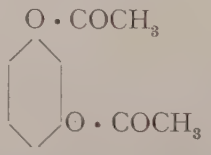




Letzteres bildet ein Mono- und zwei Dihydrazone, sowie ein Monoxim. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid können noch drei Benzoylgruppen eingeführt werden. Das so erhaltene Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen spaltet bei der Oximierung die Benzoylgruppen ab und gibt ein Oxim, welches mit dem aus Triacetyltriketohexamethylen erhaltenen identisch ist. Phenylhydrazin spaltet die Benzoylgruppen ebenfalls ab unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin; statt des erwarteten Hydrazons des Triacetyltriketohexamethylens wird jedoch ein braunes Harz erhalten, aus dem sich keine kristallinische Verbindung abscheiden ließ.

II. Ketonderivate des Resorcins.

Die Umlagerung des Triacetylphloroglucins zu Triacetyltriketohexamethylen unter dem Einfluß von Chlorzink gab Veranlassung, das Verhalten anderer acetylierter Phenole gegen Chlorzink zum Vergleich heranzuziehen. Am geeignetsten schien hierzu die Diacetylverbindung des 1.3-Dioxybenzols zu sein. Diacetylresorcin



wurde von Malin[1]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Resorcin als farb- und geruchloses, in Wasser unlösliches, nicht kristallisierendes Öl erhalten. Diese Verbindung ist

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **138,** 78.

bereits von Nencki und Sieber[1]) auf ihr Verhalten gegen Chlorzink untersucht worden. Wie Nencki und Sieber[2]) fanden, geben Phenole mit Säuren der Fettreihe und der aromatischen Reihe, entweder allein durch Erhitzen oder bei Anwendung von Kondensationsmitteln, wie Chlorzink, Schwefelsäure, Aluminiumchlorid, unter Austritt von Wasser keine Ester, sondern Ketone. Durch Erhitzen von Eisessig mit Resorcin und Chlorzink auf 140—150° wird Dioxyacetophenon oder Resacetophenon erhalten:

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3COOH = C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO \cdot CH_3.\end{cases}$$

Dieselbe Verbindung soll nach Nencki und Sieber[3]) durch Erhitzen des Diacetylresorcins mit Chlorzink erhalten werden. Unter dem Einfluß des Chlorzinks müßte demnach eine Acetylgruppe abgespalten sein, und bei der anderen müßte die Bindung am Sauerstoff gelöst und dafür Wanderung an den Kohlenstoff erfolgt sein. Ferner soll auch Resacetophenon[3]) beim Erwärmen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entstehen. In beiden Fällen jedoch wird Resodiacetophenon

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\(COCH_3)_2\end{cases}$$

gebildet.

Auch bei der Darstellung von Oxyketonen aus Phenolen mit Eisenchlorid und Säurechloriden scheint eine ähnliche Umlagerung stattzufinden, denn beim Vermischen eines Phenols mit einem Säurechlorid tritt jedenfalls zunächst unter Erwärmung und Entbindung von Salzsäuredämpfen Esterbildung ein, und erst auf Zusatz von Eisenchlorid werden Ketone gebildet. Aus Resorcin, Acetylchlorid und Eisenchlorid wird nicht Diacetylresorcin, sondern Resodiacetophenon erhalten.

---

[1]) J. f. pr. Chem. **23,** 150.
[2]) J. f. pr. Chem. **23,** 147.
[3]) J. f. pr. Chem. **23,** 150.

$$C_6H_4(O \cdot COCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\(COCH_3)_2\end{cases}$$

Durch Einwirkung von Chlorzink und Säuren auf Phenole entstehen nur Monoketone, während Eisenchlorid und Säurechloride, sofern sie überhaupt in obiger Weise reagieren, in der Regel Diketone liefern.

$C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COCH_3\end{cases}$ Resacetophenon.

$C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\(COCH_3)_2\end{cases}$ Resodiacetophenon.

Die Monoketone lassen sich durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorzink und Phosgen oder Phosphoroxychlorid in Eisessiglösuug in Diketone überführen. Auf diesem Wege wurde das Resodiacetophenon von Crepieux[1]) aus dem Resacetophenon dargestellt.

Aus meinen Untersuchungen ergibt sich, daß das Diacetylresorcin durch Chlorzink nicht zu Resacetophenon, sondern zu Resodiacetophenon umgelagert wird, welches mit dem aus Resorcin, Eisenchlorid und Acetylchlorid sowie mit dem nach Crepieux dargestellten Resodiacetophenon identisch ist. Ferner entsteht beim Erhitzen von Resorcin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink ebenfalls nicht Resacetophenon, sondern Resodiacetophenon, was leicht erklärlich ist, denn das zunächst entstehende Diacetylresorcin wird durch Chlorzink umgelagert. Von dem zum Vergleiche dargestellten Resacetophenon geben Nencki und Sieber[2]) an, daß es nur eine Monoacetylverbindung liefert. Im Gegensatz hierzu gelingt es, sowohl eine Diacetyl-, als auch eine Dibenzoylverbindung des Resacetophenons darzustellen.

---

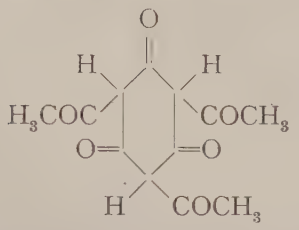
[1]) B. Par. (3), **6**, 152.

[2]) J. f. pr. Chem. **23**, 150.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des Triketohexamethylens.

Triacetyltriketohexamethylen.



Bei den Versuchen, zu einem substituierten Phloroglucinphthalein zu gelangen, wurde auch das Triacetylphloroglucin in den Bereich der Untersuchung gezogen. Ein Teil Phthalsäureanhydrid wurde mit 2 Teilen Triacetylphloroglucin und 2 Teilen Chlorzink im Schwefelsäurebade 3 Stunden bei 140° erhitzt. Die Mischung war bei 110° geschmolzen und bei 130° trat Rotfärbung und starker Essigsäuregeruch auf. Die Schmelze wurde mit Wasser so lange ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gefärbt wurde. Es blieb ein braunroter Rückstand, der in heißem Alkohol sehr schwer mit roter Farbe löslich war und sich beim Erkalten in verfilzten Nadeln abschied. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Beihilfe von Tierkohle wurden farblose Nadeln vom Fp. 156° erhalten, welche leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol und unlöslich in Ligroin sind. Auch von Natronlauge wurde die Verbindung farblos gelöst und Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung dunkelrot. Diese beiden letzten Reaktionen zeigten, daß der vorliegende Körper kein Phthalein sein könne.

Analyse:

0,1881 g gaben 0,3992 g CO_2 und 0,0854 g H_2O, entsprechend 56,85% C und 5,04% H.

Triacetylphloroglucinphthalein $C_{26}H_{18}O_{10}$ erfordert 63,67% C und 3,65% H.

Die Resultate der Verbrennung stimmen dagegen auf eine Verbindung der einfachsten Formel $(C_2H_2O)x$, welche 57,14% C und 4,76% H erfordert.

Bestimmung der Acetylgruppen durch Verseifung mit Schwefelsäure.

Phloroglucin und die drei möglichen Acetylverbindungen desselben haben dieselbe prozentische Zusammensetzung. Da die verbrannte Substanz kein Phloroglucin war, lag der Gedanke nahe, daß sich bei der Schmelze aus dem Triacetylphloroglucin $C_{12}H_{12}O_6$ unter Abspaltung von Essigsäure ein Di- oder Monoacetylphloroglucin von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ resp. $C_8H_8O_4$ gebildet hatte.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Substanz mit Schwefelsäure verseift. Ein Vorversuch hatte ergeben, daß die Verbindung beim Erwärmen mit einer Mischung aus gleichen Volumina Schwefelsäure und Wasser, wie Herzig dieses für Triacetylphloroglucin festgestellt hatte, nicht in Lösung ging, sondern daß hierzu eine Mischung von 2 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Wasser nötig war.

0,4267 g Substanz wurden mit einer Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Wasser eine Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt, wobei eine gelb gefärbte Lösung resultierte. Nach Zusatz von primärem Natriumphosphat wurde die gebildete Essigsäure im Dampfstrome abdestilliert und mit $^n/_{10}$ Natronlauge bestimmt. 0,4267 g verbrauchten zur Neutralisation der gebildeten Essigsäure 50,2 ccm $^n/_{10}$ NaOH, welche 0,2158 g $COCH_3$ entsprechen.

Berechnet für:	$COCH_3$
Monoacetylphloroglucin $C_6H_3(OH)_2O \cdot COCH_3$	25,59%
Diacetylphloroglucin $C_6H_3(OH)(O \cdot COCH_3)_2$	40,95%
Triacetylphloroglucin $C_9H_3(O \cdot COCH_3)_3$	51,19%

Gefunden wurden 50,58% $COCH_3$; es liegt demnach eine dem Triacetylphloroglucin isomere Verbindung vor, welche, wie die weiteren Untersuchungen ergaben, als Triacetyltriketohexamethylen anzusprechen ist.

Der sauren Verseifungsflüssigkeit ließ sich durch Äther Phloroglucin entziehen, welches in die Tribenzoylverbindung vom Fp. 173° übergeführt werden konnte. — Eine direkte Verseifung durch Alkali führte nicht zum Ziele, da Phloroglucin durch Alkali gebunden wird.

Bestimmung der Molekulargröße.

Lösungsmittel: Benzol K = 26,1.

Substanzmenge	Menge des Lösungsmittels	Beobachtete Erhöhung.	Gefundenes Molekulargewicht	Molekulargewicht berechnet für $C_{12}H_{12}O_6$
0,2170	20,0	0,115°	246,3	252
0,4433	20,0	0,220°	250,8	—
0,5312	20,0	0,285°	262,9	—

Weitere Versuche zur Darstellung des Triacetyltriketohexamethylens.

Zunächst wurde der Einfluß des Phthalsäureanhydrids und des Chlorzinks bei der Darstellung des Triacetyltriketohexamethylens festgestellt. Gleiche Teile Triacetylphloroglucin und Phthalsäureanhydrid wurden 3 Stunden lang auf 140° erhitzt, wobei keine Färbung eintrat. Die Schmelze wurde mit Sodalösung behandelt, wobei Phthalsäure in Lösung geht, während unverändertes Triacetylphloroglucin vom Fp. 105° zurückbleibt.

Ferner wurden gleiche Teile Triacetylphloroglucin und Zinkchlorid 3 Stunden lang auf 130° erhitzt. Es tritt hierbei Rotfärbung und Freiwerden von Essigsäure auf. Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt ein brauner Rückstand, der nach Entfärbung mit Tierkohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Fp. 156° erhalten wurde.

Hiernach war die Umwandlung des Triacetylphloroglucins in Triacetyltriketohexamethylen also lediglich durch das Zinkchlorid bewirkt. Es möge hier anschließend eine etwas abgeänderte Darstellungsmethode der neuen Verbindung eingeschaltet werden, welche gestattet, sofort farblose Kristalle zu erhalten. Anstatt den mit Wasser ausgekochten Rückstand mit viel Alkohol in Lösung zu bringen, erwärmt man denselben nur mit wenig Alkohol, wodurch der rote Farbstoff vollständig in Lösung geht. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wird der fast farblose, grobkristallinische Rückstand in Benzol gelöst, wovon er leicht aufgenommen wird. Nach einmaligem Umkristallisieren ist die Verbindung völlig rein. Aus 10,0 g Ausgangsmaterial erhält man 6,0 g reine Substanz. — Aus der wässrigen Lösung vom Auskochen der Schmelze kann Phloroglucin isoliert werden.

Es wurden ferner noch verschiedene Versuche ausgeführt, das Triacetyltriketohexamethylen durch direkte Acetylierung des Phloroglucins zu erhalten. Wasserfreies Phloroglucin wurde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler, und eine andere Probe im Bombenrohr 5 Stunden auf 180° erhitzt. Bei beiden Versuchen wurde Triacetylphloroglucin vom Fp. 105° erhalten. Bei Verwendung von Acetylchlorid wird dieselbe Verbindung erhalten, ebenso beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf dem Wasserbade. Erhitzt man aber die Mischung von Phloroglucin, Essigsäureanhydrid uud Chlorzink im Bombenrohre 5 Stunden auf 160°, so wird Triacetyltriketohexamethylen erhalten, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute, da der Inhalt des Rohres stark verkohlt ist.

Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen.

Da das Triacetyltriketohexamethylen leicht in Natronlauge und auch langsam in Sodalösung löslich ist, wobei nach sofortigem Ansäuern die unveränderte Substanz wiedergewonnen wird, während in der Wärme leicht Verseifung

eintritt, so lag die Vermutung nahe, daß diese Eigenschaft durch die Gegenwart von Phenolhydroxylgruppen oder durch eine andere saure Gruppe bedingt sei. Für die erstere Auffassung sprach die Rotfärbung der alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid. Die Hydroxylgruppen konnten ihre Gegenwart möglicherweise einem tautomeren Verhalten der Verbindung verdanken durch Wanderung des Wasserstoffs zum Sauerstoff. Andererseits konnte der saure Charakter der Verbindung durch die Methylenwasserstoffatome bedingt sein. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, die Verbindung zu benzoylieren.

Triacetyltriketohexamethylen wurde unter schwachem Erwärmen in Pyridin gelöst und unter Kühlung mit Benzoylchlorid versetzt. Nach längerem Stehen schied sich ein schwach gelblicher Niederschlag aus. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Salzsäure und darauf zur Entfernung der Benzoesäure längere Zeit mit Sodalösung behandelt. Nach dem Auswaschen wurde die Verbindung aus Aceton umkristallisiert, wobei in fast quantitativer Ausbeute farblose kleine Säulen vom Fp. 220° erhalten wurden, die sich leicht in heißem Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen, schwer löslich in Äther und Ligroin und fast unlöslich in Alkohol sind. Beim Schmelzen bräunen sie sich und zersetzen sich unter Gasentwicklung. Wässriges Alkali löst die Verbindung langsam unter Gelbfärbung.

Bestimmung der Acylgruppen.

Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, daß das Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen in 80% Schwefelsäure löslich war, wurden 0,6200 g mit 10 ccm 80% Schwefelsäure auf dem Wasserbade 1 Stunde lang am aufsteigenden Kühler erhitzt, wobei sich nach eingetretener Lösung bald ein Sublimat von Benzoesäure an den kalten Teilen des Kolbens und des Kühlers zeigte. Nach Zusatz von primärem Natriumphosphat wurden die Verseifungsprodukte am absteigenden Kühler abdestilliert. Durch zeitweiliges Abstellen des Kühl-

wassers wurde ein völliges Übergehen der im Kühlrohre kondensierten Benzoesäure in die Vorlage bewirkt. Das Destillat wurde mit 100 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge übersättigt und der Überschuß mit $^{n}/_{10}$ Salzsäure zurücktitriert. Hierzu waren 33,25 ccm $^{n}/_{10}$ Salzsäure nötig. Nach der Berechnung erfordern 0,6200 g Substanz bei Gegenwart von 6 Acylgruppen 65,96 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge; verbraucht sind 66,75 ccm $^{n}/_{10}$ Lauge. Im Destillate konnten Essigsäure und Benzoesäure nachgewiesen werden. Aus dem sauren Destillationsrückstande wurde Phloroglucin durch Überführung in Tribenzoylphloroglucin vom Fp. 173° isoliert.

Analyse:

I. 0,1171 g gaben 0,3013 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
II. 0,1233 g gaben 0,3162 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

Berechnet für $C_{33}H_{24}O_9$:	Gefunden: I.	II.
C 70,21 %	70,16 %	69,94 %
H 4,25 %.	4,77 %	4,71 %.

Es lag demnach Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen vor. Die direkte Verseifung mit alkoholischer Kalilauge führte bei der Benzoylverbindung des Triacetyltriketohexamethylens ebensowenig zum Ziel, als bei diesem selbst. 0,2428 g hatten nach halbstündigem Kochen 17,5 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge gebunden, während 6 Acylgruppen 25,83 ccm $^{n}/_{10}$ Lauge erfordern. 0,3893 g hatten nach einstündigem Kochen 31,5 ccm $^{n}/_{10}$ Lauge gebunden. Nochmals mit weiterer Kalilauge 2 Stunden lang gekocht, wurden noch 2,5 ccm $^{n}/_{10}$ Lauge gebunden, im ganzen also 34 ccm, während für 6 Acylgruppen 40,45 ccm $^{n}/_{10}$ Kalilauge erforderlich gewesen wären. Bei der Verseifung trat ein intensiver Geruch nach Kumarin auf.

Acetylierungsversuche beim Triacetyltriketohexamethylen.

Nachdem es gelungen war, in das Triacetyltriketohexamethylen noch drei Benzoylgruppzn einzuführen, wurde

auch der Versuch gemacht, statt dessen drei Acetylgruppen einzuführen, allein ohne Erfolg, denn beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat oder Chlorzink und in Pyridinlösung blieb die Substanz unverändert.

Ferner wurde versucht, das Tribenzoylphloroglucin durch Chlorzink umzulagern, um durch Acetylierung dieses Körpers ebenfalls zu einem Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen zu gelangen. Der Versuch mißlang, da aus der Chlorzinkschmelze nur geringe Mengen unverändertes Tribenzoylphloroglucin wieder gewonnen werden konnten.

Oxim des Triacetyltriketohexamethylens.

Werden 2,0 g salzsaures Hydroxylamin und 4,0 g Kaliumacetat, in einer Mischung von 10,0 g Eisessig und 5 g Wasser gelöst, zu einer heißen Lösung von 2,0 g Triacetyltriketohexamethylen in 20,0 g Eisessig hinzugefügt, so scheiden sich beim Erkalten weiße Nadeln aus, die ein Monooxim darstellen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol schmolzen die Kristalle bei 181° unter Bräunung und Zersetzung. Sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Methylalkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Analyse:

0,1277 g gaben bei 23° und 756 mm Druck 6,05 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_6$:	Gefunden:
N 5,24 %.	5,31 %.

Hydroxylamin konnte entweder mit dem Sauerstoff des Triketohexamethylens oder auch mit dem einer Acetylgruppe reagiert haben. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Oxim der Beckmannschen Umlagerung unterworfen. Es wurde 1,0 g des Oxims in einer Mischung von 8,0 g Eisessig und 2,0 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen wurde die kristallinische Abscheidung abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und nach

dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolzen die Kristalle bei 150° und zeigten die Eigenschaften des Triacetyltriketohexamethylens. Eine Mischung beider Kristalle zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Es war also die Oximgruppe abgespalten.

Dann wurde das Trioxim des Phloroglucins nach der Vorschrift von v. Baeyer[1]) hergestellt und in gleicher Weise die Beckmannsche Umlagerung versucht. Es trat zunächst Lösung ein, dann erstarrte alles zu einer kristallinischen Masse. Nach dem Absaugen und Trocknen blieb ein dunkelgefärbter Rückstand, der in heißem Wasser und in Alkali löslich war, und dasselbe Verhalten zeigte wie das Ausgangsmaterial. Es liegt demnach ein durch Schmieren verunreinigtes Trioxim vor. Da bei der vorstehenden Behandlung des Trioxims keine Umlagerung oder Abspaltung der Oximgruppe eintritt, dürfte die Oximgruppe des Triacetyltriketohexamethylens nicht am Triketohexamethylen, sondern am Acetyl haften.

Monohydrazon des Triacetyltriketohexamethylens.

1,0 g Triacetyltriketohexamethylen wurde in heißem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 3,0 g Phenylhydrazin in 50% Essigsäure versetzt. Die eingetretene Trübung verschwand bei leichtem Erwärmen. Alsdann wurde wieder mit Wasser bis zur Trübung versetzt, um die etwaige Bildung von Acetylphenylhydrazin zu vermeiden. Nachdem die Mischung durch nochmaliges schwaches Erwärmen wieder klar geworden war, schied sich beim Erkalten ein Haufwerk gelber Nadeln ab, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus langgestreckten Rhomben bestanden. Nachdem die Kristalle mit Eisessig, dann mit 50% Essigsäure und schließlich mit Wasser gewaschen waren, wurden sie aus Alkohol umkristallisiert und in Form zugespitzter, büschelförmig verwachsener gelber Nadeln er-

[1]) Berl. Ber. **19**, 159.

halten. Die Substanz beginnt gegen 145° unter schwacher Gasentwicklung zu schmelzen und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich dagegen in Ligroin.

Analyse:

I. 0,0863 g gaben 0,2005 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.

II. 0,0937 g gaben bei 18° und 755 mm Druck 6,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_5$:	Gefunden: I.	II.
C 63,17 %	63,36 %	—
H 5,26 %	5,45 %	—
N 8,18 %.	—	7,94 %.

Dihydrazon des Triacetyltriketohexamethylens.

Läßt man überschüssiges Phenylhydrazin längere Zeit auf Triacetyltriketohexamethylen einwirken, indem man die zur Darstellung des Monohydrazons dienende Lösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die zwischen 165 und 175° schmelzen und dieselben Eigenschaften zeigen, wie das Monohydrazon. Da die abgeschiedenen Kristalle nicht einheitlich waren, wurden sie mit wenig Alkohol ausgekocht; aus dieser Lösung schieden sich Nadeln vom Fp. 162° aus, während der Rückstand, völlig in Alkohol gelöst, solche vom Fp. 181° gab. Nach achtmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen die beiden Körper konstant bei 164° und 184°. Wie die Analyse ergab, stellen beide Verbindungen Dihydrazone dar, deren Schmelzpunktsdifferenzen wahrscheinlich durch Stereoisomerie bedingt werden.

Analyse:

I. 0,1235 g Substanz vom Fp. 164° gaben 0,3005 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

II. 0,1439 g Substanz vom Fp. 164° gaben bei 21° und 752 mm Druck 16,9 ccm Stickstoff.

III. 0,0930 g Substanz vom Fp. 184° gaben bei 18° und 727 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{24}N_4O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C 66,66%	66,34%	—	—
H 5,55%	5,95%	—	—
N 12,96%.	—	13,22%	13,06%.

Oximierung des Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylens.

Das Oxim des Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylens wurde in derselben Weise darzustellen versucht, wie das Oxim des Triacetyltriketohexamethylens. Es wurden in sehr geringer Ausbeute feine weiße Nadeln vom Fp. 181° erhalten, die in allen Eigenschaften mit dem Oxim des Triacetyltriketohexamethylens übereinstimmten. Eine Mischung beider Verbindungen zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunkts.

Analyse:

I. 0,1629 g gaben 0,3217 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

II. 0,1787 g gaben bei 20° und 754 mm Druck, 8,75 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_6$:	Gefunden: I.	II.
C 53,93%	53,86%	—
H 4,87%	4,95%	—
N 5,24%.	—	5,55%.

Bei der Darstellung mußten demnach die Benzoylgruppen abgespalten worden sein. In der Tat ließ sich aus den Mutterlaugen, welche zuvor durch Ausschütteln mit Äther von noch vorhandenem Oxim befreit waren, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Wasserdampfdestillation Benzoesäure isolieren.

Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen und Phenylhydrazin.

Aus einer Lösung von Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen in Eisessig, die mit essigsaurem Phenylhydrazin

längere Zeit erwärmt wurde, konnte nur die unveränderte Substanz wiedergewonnen werden. Es wurden deshalb 2,0 g fein zerriebenes Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen mit 1,5 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Erkalten fest gewordene Reaktionsprodukt wurde zerrieben und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen zur Entfernung des überschüssigen Phenyldrazins und der Rückstand in Alkohol gelöst. Es schied sich ein Gemisch von wenigen gelblichen Kristallen mit viel braunem Harz ab. Nach mechanischer Trennung wurden die Kristalle aus Alkohol umkristallisiert und mit Äther gewaschen, welcher das Harz leicht löst, während die Kristalle sehr schwer gelöst werden. Schließlich wurde die reine Substanz aus verdünntem Alkohol in farblosen prismatischen Nadeln vom Fp. 168° erhalten.

Es war wenig wahrscheinlich, daß die erhaltene farblose Verbindung ein Hydrazon war, dagegen lag die Möglichkeit vor, daß aus dem Hydrazon durch Umlagerung eine Hydrazoverbindung entstanden war, wie v. Baeyer[1]) dieses für das Hydrazon des Phloroglucins nachgewiesen hat. Alsdann hätte durch Oxydation mit Eisenchlorid oder Chromsäure eine gefärbte Azoverbindung erhalten werden müssen, was jedoch nicht der Fall war, da die Substanz unverändert blieb. Es stellte sich schließlich heraus, daß hier Benzoylphenylhydrazin vorlag. Das nach den Angaben von E. Fischer[2]) dargestellte Benzoylphenylhydrazin zeigte dieselben Eigenschaften und eine Mischung beider Verbindungen zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Analyse:

0,0892 g gaben bei 21° und 742 mm Druck 10,65 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $C_6H_5NH \cdot NH \cdot COC_6H_5$:	
N 13,21 %	13,26 %

[1]) Berl. Ber. **22,** 2190.

[2]) Ann. **190,** 125.

Aus dem braunen Harze konnte keine kristallinische Verbindung erhalten werden.

II. Ketonderivate des Resorcins.

Umlagerung von Diacetylresorcin zu Resodiacetophenon.

$$C_6H_4(O \cdot COCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_2 \begin{matrix} OH)_2 \\ (COCH_3)_2. \end{matrix}$$

Werden gleiche Teile Diacetylresorcin und Chlorzink drei Stunden lang auf 130—140° im Schwefelsäurebade erhitzt, so tritt unter Freiwerden von Essigsäure Rotfärbung der Schmelze ein. Nach dem Auskochen mit Wasser wird der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich dunkelrot gefärbte Kristalle ab, die nach dem Entfärben mit Tierkohle und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Fp. 181° bilden. Beim langsamen Erkalten der Lösung waren die Nadeln zentimeterlang zu Rosetten vereinigt. Die Kristalle lösen sich leicht in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer dagegen in Wasser. Auch Natronlauge und Schwefelsäure lösen die Verbindung sehr leicht; aus diesen Lösungen kann die Substanz selbst nach längerem Erhitzen unverändert wiedergewonnen werden. Bei der Destillation mit Wasserdampf ist die Verbindung flüchtig. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung weinrot.

Analyse:

0,1356 g gaben 0,3070 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C 61,85 %	61,73 %
H 5,15 %.	5,3 %.

Die Substanz ist dem Malinschen Diacetylresorcin isomer, allein ihr ganzes Verhalten entspricht den Eigenschaften eines Ketons. Sie ist Resodiacetophenon; eine Mischung der Kristalle mit denen der nach einer der folgenden Methoden dargestellten Resodiacetophenone gab

keine Schmelzpunktserniedrigung. Vom Resacetophenon unterscheidet sich die Verbindung durch die schwerere Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Resodiacetophenon aus Resorcin, Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

Bei dreistündigem Erhitzen von 5,0 g Resorcin mit 15,0 g Essigsäureanhydrid und Chlorzink in der vorhin angegebenen Weise wird nicht, wie Nencki und Sieber[1]) angeben, Resacetophenon vom Fp. 142°, sondern Resodiacetophenon vom Fp. 181° erhalten. Die Ausbeute ist nur gering, da sehr viel Harz und Farbstoff gebildet wird.

Resodiacetophenon nach der Methode von Crepieux.[2])

Eine Lösung von 10,0 g Resacetophenon und 20,0 g Chlorzink in 50,0 g Eisessig wird mit 10,0 g Phosphoroxychlorid unter Rückflußkühlung eine halbe Stunde auf 140—150° erhitzt. Die Darstellung der reinen Substanz geschah in derselben Weise, wie vorhin. Die Ausbeute war sehr gering. Der Schmelzpunkt lag bei 181°.

Resodiacetophenon aus Resorcin, Acetylchlorid und Eisenchlorid.

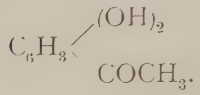
Nach der von Nencki angegebenen Vorschrift zur Darstellung von Diketonen wurden 10,0 g Resorcin und 15,0 g sublimiertes Eisenchlorid mit 30,0 g Acetylchlorid eine halbe Stunde unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach wiederholtem Auskochen mit stark verdünnter Salzsäure, um etwa vorhandene Acetylverbindungen zu zersetzen, wurde der getrocknete Rückstand mit siedendem Benzol behandelt, wobei gefärbte Nadeln erhalten wurden, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol rein waren und bei 181° schmolzen.

---

[1]) J. f. pr. Chem. **23,** 150.

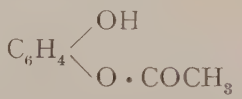
[2]) Bull. soc. chim. (3) **6,** 152.

Resacetophenon.

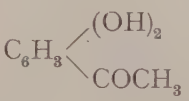


Die Verbindung wurde nach den Angaben von Nencki und Sieber[1]) durch Erhitzen einer Lösung von 15,0 g Chlorzink in 15,0 g Eisessig mit 10,0 g Resorcin auf 140—150° dargestellt. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Chlorzinks gewaschen. Den Rückstand kristallisiert man zweckmäßig nach dem Entfärben mit Tierkohle zuerst aus verdünntem Alkohol und schließlich aus Wasser um. Es werden farblose rhombische Blättchen oder Nadeln vom Fp. 142° erhalten, die beim Kochen mit Säuren oder Alkalien unverändert bleiben. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung weinrot.

Die Substanz hätte auf Grund der Elementaranalyse entweder Monoacetylresorcin



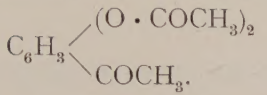
oder Dioxyacetophenon = Resacetophenon



sein können. Für den Ketoncharakter sprach die Beständigkeit der Verbindung gegen Säuren und Alkalien und ferner besonders die Tatsache, daß es Nencki und Sieber gelang, in das Resacetophenon noch eine Acetylgruppe einzuführen. Hierbei wurde eine Verbindung vom Fp. 72° erhalten, die wohl mit dem flüssigen Malinschen Diacetylresorcin isomer, aber nicht identisch war. Die erwartete Diacetylverbindung konnte von Nencki und Sieber selbst durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden.

[1]) J. f. pr. Chem. **23**, 147.

Diacetylresacetophenon.



Nencki und Sieber[1]) stellten das Monoacetylresacetophenon durch einstündiges Kochen des Resacetophenons mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler und nachherige fraktionierte Destillation dar. Zuerst gingen Essigsäurehydrat und -anhydrid über, alsdann destillierte der gesamte Kolbeninhalt bei 303° über. Diese Fraktion erstarrte bereits im Kühlrohr und gab, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, feine weiße Nadeln vom Fp. 72°.

Da das Resacetophenon zwei Hydroxylgruppen enthält, hätte es eine Diacetylverbindung geben müssen. Andererseits war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei der Destillation bis zu 303° eine Acetylgruppe wieder abgespalten war. Es wurde deshalb Resacetophenon mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt als dickes schweres Öl abschied, das den Wandungen anhaftete. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die Verbindung mit Äther aufgenommen, aus welchem sie als dickes dunkles Öl erhalten wurde. Nach sechs Wochen schieden sich daraus im Exsikkator farblose Kristalle ab, die auf einem Tonteller abgepreßt wurden. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden haarfeine lange farblose Nadeln erhalten vom Fp. 130°.

Analyse:

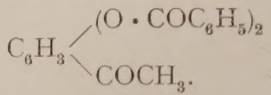
0,1194 g gaben 0,2661 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C 60,01 %	60,78 %
H 5,08 %.	5,33 %.

[1]) J. f. pr. Chem. **23**, 148.

Das Resacetophenon hatte demnach zwei Acetylgruppen aufgenommen.

Dibenzoylresacetophenon.



Resacetophenon wurde in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid behandelt und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Da der Verbindung hartnäckig eine ölartige Verunreinigung anhaftete, wurde sie wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist. Sie bildet derbe rhombische Prismen vom Fp. 80°.

Analyse:

0,1268 g gaben 0,3398 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_5$:	Gefunden:
C 73,33 %	73,08 %
H 4,44 %.	4,61 %.

Entsprechend den zwei Hydroxylgruppen des Resacetophenons waren zwei Benzoylgruppen aufgenommen.

Zusammenfassung.

1. Triacetylphloroglucin wird durch Chlorzink zu Triacetyltriketohexamethylen umgelagert.

2. Triacetyltriketohexamethylen bildet ein Monooxim sowie ein Monohydrazon und zwei Dihydrazone.

3. Triacetyltriketohexamethylen geht durch Benzoylieren in Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen über.

4. Beim Oximieren des Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylens werden die Benzoylgruppen abgespalten und es bildet sich das Monooxim des Triacetyltriketohexamethylens.

5. Tribenzoyltriacetyltriketohexamethylen und Phenylhydrazin wirken unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin auf einander ein; nebenher entsteht ein harzartiger Körper, aus dem sich keine kristallinischen Produkte abscheiden ließen.

6. Diacetylresorcin wird durch Chlorzink nicht zu Resacetophenon, sondern zu Resodiacetophenon umgelagert.

7. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf Resorcin entsteht nicht Resacetophenon, sondern Resodiacetophenon.

8. Resacetophenon enthält zwei Hydroxylgruppen und bildet daher sowohl eine Diacetyl-, als auch eine Dibenzoylverbindung.

Lebenslauf.

Ich, August Otto Langkopf, bin geboren zu Peine (Prov. Hannover) am 8. September 1860 und gehöre der lutherischen Konfession an. Zuerst besuchte ich die Volksschule meiner Heimat, später das Realgymnasium Andreanum zu Hildesheim, welches ich Ostern 1877 mit dem Berechtigungsschein zum einjährig-freiwilligen Militärdienste verließ. Ich widmete mich dem Apothekerberufe und bestand im Jahre 1880 die pharmazeutische Vorprüfung mit der Note „sehr gut." Nach Absolvierung der gesetzlichen dreijährigen Servierzeit studierte ich vom S.-S. 1883 an vier Semester in Leipzig und bestand daselbst das Staatsexamen als Apotheker mit der Note „sehr gut." Alsdann studierte ich noch zwei Semester in Würzburg. Von 1888 bis 1892 besaß ich die Apotheke zu Meldorf und von 1892 bis 1899 die Ratsapotheke in Oldenburg i. Gr. Alsdann siedelte ich nach Bremen über, woselbst ich mich privatim und im chemischen Staatslaboratorium auf das Hauptexamen als Nahrungsmittelchemiker vorbereitete. Zum W.-S. 1904/05 zog ich wieder nach Leipzig und setzte dort meine Studien im Laboratorium für angewandte Chemie fort. Im Jahre 1905 bestand ich die Hauptprüfung als Nahrungsmittelchemiker mit der Zensur „gut." Vom März 1906 bis Januar 1908 war ich als Oberapotheker der Kaiserlichen Schutztruppe in Südwestafrika tätig. Seit dem S.-S. 1908 arbeite ich wieder im Laboratorium für angewandte Chemie in Leipzig. — Seit 1888 bin ich mit Alma, geb. v. Römer verheiratet.

Während meines ersten Aufenthalts in Leipzig waren meine Lehrer die Herren Kolbe, Schenk, Hankel und Carstanjen. In Würzburg genoß ich den Unterricht der Herren E. Fischer und Medicus. Bei meinem zweiten Aufenthalte in Leipzig besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Beckmann, Pfeffer, Wiener, Beck und Heller.